

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-109141

(43)Date of publication of application : 20.04.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/00  
B41N 1/14  
G03F 7/004  
G03F 7/11

(21)Application number : 11-288076

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.1999

(72)Inventor : INNO NORIBUMI  
TACHIKAWA HIROMICHI

## (54) PLANOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a planographic printing original plate with a non-image area which is hardly scummed before or during printing and is gradually cleaned even if scummed.

SOLUTION: A hydrophilic layer containing a water-insoluble hydrophilic matrix having a crosslinked structure and a water-soluble high molecular compound is disposed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The hydrophilic layer for lithography which has the structure of cross linkage, contains an insoluble hydrophilic matrix and a water soluble polymer compound in water, and becomes it with the non-image section in lithography.

[Claim 2] The lithography original edition which prepared the hydrophilic layer according to claim 1 and the light-and-heat conversion layer which changes infrared laser light into heat on the base material.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the lithography original edition which has the hydrophilic layer which functions as the non-image section in printing on a base material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally the lithography version consists of the oleophilic image section which receives ink in a printing process, and the non-image section of the hydrophilic property which receives dampening water. The PS plate which prepared the oleophilic photopolymer layer on the hydrophilic base material as the lithography original edition is used widely. After exposing through an image (an example, lith film) to a PS plate, the printing version which has the image section which consists of a photopolymer layer which remains, and the non-image section which consists of an exposed hydrophilic support surface is obtained by removing the photopolymer layer of the non-image section with a developer (usually alkali water solution). The waste fluid of the developer from which the photopolymer layer of the non-image section was removed is an alkaline water solution of a photopolymer. Disposal of this waste fluid serves as a big burden in printing processing. It is required that waste fluid should be processed to a condition completely especially harmless to an environment from consideration of earth environment in recent years.

[0003] Then, the approach of forming the oleophilic image section and the non-image section of a hydrophilic property is proposed by removing the image section of a hydrophilic layer rather than removing the non-image section of an oleophilic photopolymer layer. the water solution (or water dispersion) of a hydrophilic layer — if it becomes, processing of waste fluid is easier than the alkali water solution of a photopolymer layer. Or the image section of a hydrophilic layer can also be removed mechanically, without using processing liquid. Moreover, the development which removes the image section of a hydrophilic layer also has an advantage that it can carry out using a printing machine after exposure. That is, the image section of a hydrophilic layer is [ with dampening water ] mechanically removable with contact on the impression cylinder in removal or a printing machine, or a blanket drum. This approach is called the on-board development method.

[0004] Furthermore, the method which removes the image section of a hydrophilic layer is suitable also for laser exposure. As a trend in recent years in the printing field, there is the spread of digital processings of image information. In order to output it, using digital information as an image (the printing original edition is exposed), laser light is most suitable as the light source. The monotonous printing original edition suitable for laser exposure is obtained by preparing a light-and-heat conversion layer between a base material and a hydrophilic layer. If incidence of the laser of high power is carried out to a light-and-heat conversion layer, a light-and-heat conversion layer will change with the heat to generate (a chemical change, a phase change, gestalt change, structural change), and adhesive strength with a base material or a hydrophilic layer will decline. Thereby, the image section of a hydrophilic layer is removable. If the laser light source is high power, a light-and-heat conversion layer can be designed very much in low sensibility. If a light-and-heat conversion layer is very low sensibility, the printing original edition can be dealt with in the situation of usual illuminance level like the interior of a room.

[0005] the hydrophilic layer (WO 98/No. 40212 — and — said — each specification publication of No. 98/34796) which contains transition-metals oxide colloid as a hydrophilic layer prepared in the lithography original edition — The layer which carried out the dura mater of the hydrophilic polymer which has a hydroxyl group by the cross linking agent (hydrolyzate of an example and tetramethyl alt.silicate) (WO 94/No. 18005 specification publication), The layer (JP.6-199064.A publication) which consists of polyvinyl alcohol which insolubilized in water, and the layer (JP.8-282143.A official report publication) which constructed the bridge by the cross linking agent in a hydrophilic polymer and hydrophobic polymeric latex are proposed. As mentioned above, generally the polymer (hydrophilic matrix) which constitutes a hydrophilic layer has the structure of cross linkage. By introducing the structure of cross linkage, the hydrophilic matrix was made into water-insoluble nature, and print durability has been obtained.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The lithography original edition which has a hydrophilic layer on a base material has an advantage that processing of waste fluid is easy, the development (on-board development method) by the printing machine is possible and it is further suitable also for laser exposure. However, the front face of a hydrophilic layer has a problem that it is easy to be polluted (to especially, hydrophobic organic substance). According to research of this invention person, the problem that the ink rebounding nature of the non-image section at the time of printing initiation is very bad was accepted by considering contamination before printing initiation as a

cause. In order to solve the contamination problem before printing, it is necessary to carry out washing processing of the printing plate before printing. Furthermore, the problem in which the non-image section carries out a greasing gradually by considering contamination under printing as a cause was also accepted. In order to solve the contamination problem under printing, it is necessary to interrupt printing frequently and to carry out printing plate washing processing. The non-image section is polluted in front of printing or during printing, and it is [ the purpose of this invention ] hard, and even if polluted, dirt is offering the lithography original edition removed gradually.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person's purpose was attained by the lithography original edition of following the (1) - (2).

(1) The hydrophilic layer for lithography which has the structure of cross linkage, contains an insoluble hydrophilic matrix and a water soluble polymer compound in water, and becomes it with the non-image section in lithography.

(2) The lithography original edition which prepared the above-mentioned hydrophilic layer and the light-and-heat conversion layer which changes infrared laser light into heat on the base material.

[0008]

[Effect of the Invention] The hydrophilic matrix of a hydrophilic layer has the structure of cross linkage, in order to obtain print durability. However, when this invention person advanced research, it became clear by having introduced the structure of cross linkage into the hydrophilic matrix that the receptiveness and holdout of dampening water were inadequate. In this invention, apart from a hydrophilic matrix, a water soluble polymer compound is added in a hydrophilic layer, and the receptiveness and holdout of dampening water are improved. Thereby, the compatibility of a hydrophilic layer and dampening water is improved and the hydrophilic layer which cannot be easily polluted by pollutant like the hydrophobic organic substance is obtained. Furthermore in printing, a water soluble polymer compound begins to melt gradually into dampening water. The pollutant adhering to a hydrophilic layer front face is removed with the eluted water soluble polymer compound. However, if a water soluble polymer compound is altogether eluted from a hydrophilic layer, the effectiveness under printing will be lost. In order to acquire continuous effectiveness, molecular weight consists of this inventions so that a water soluble polymer compound may be gradually eluted using 1000 or more water soluble polymer compounds. If the printing version is manufactured with the lithography original edition of this invention the above result, even if the non-image section is polluted, it is hard and it is polluted in front of printing or during printing, dirt is removable gradually.

[0009]

[Embodiment of the Invention] A [hydrophilic layer] hydrophilic-property layer is set to printing, receives and holds dampening water, is a layer which functions as the non-image section, and contains an insoluble hydrophilic matrix and a water soluble polymer compound in the water which has the structure of cross linkage. A hydrophilic matrix can be formed using an organic hydrophilic-property polymer or an inorganic hydrophilic-property polymer. In addition, an organic or inorganic definition is the classification about the principal chain of a polymer. Therefore, the organic polymer may have the inorganic side chain and inorganic polymer may have the organic side chain. Moreover, the structure of cross linkage may be a false crosslinking bond according to ionic bond in addition to the general crosslinking bond by covalent bond. The bridge formation by ionic bond can be formed by using a polyvalent metal cation as a cross linking agent to the polymer which has for example, an anionic side chain.

[0010] As for an organic hydrophilic-property matrix, it is desirable to introduce the structure of cross linkage by the reaction of the functional group of the organic hydrophilic-property polymer which has a cross-linking functional group, and to form. A cross-linking functional group is introduced into an organic hydrophilic-property polymer as a connection radical of the end group of a principal chain or a side chain, a principal chain, or a side chain. For the example of the cross-linking functional group which is an end group, the hydroxyl (-OH), mercapto (-SH), Amino (-NH<sub>2</sub>), carbamoyl (-CO-NH<sub>2</sub>), carboxyl (-COOH), Thio carboxyl (-CSOH, -COSH, -CSSH), sulfo (SO<sub>3</sub> H), Phosphono (-PO three H<sub>2</sub>), sulfamoyl (-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), epoxy ethyl (-CHOCH<sub>2</sub>) and 2-aziridinyl (-CHNHCH<sub>2</sub>), -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, -CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, and -CO-CH=CH<sub>2</sub> It is contained. The proton may dissociate carboxyl, thio carboxyl, sulfo, and an acidic group like phosphono, and they may be in the condition of a salt. As for the cross-linking functional group which is a connection radical, it is desirable that they are imino (-NH-) one, carbonyl (-CO-), the ether (-O-), thiocarbonyl (-CS-), a thioether (-S-), a sulfonyl (-SO<sub>2</sub>-), epoxy ethylene (-CHOCH-), 2, 3-aziridine diyl (-CHNHCH-), -CO-O-CO-, -CO-CH<sub>2</sub>-CO-, -CH=CH-, or those combination. The end group of a cross-linking functional group is more desirable, and it is more desirable than a connection radical that they are especially the hydroxyl, amino, carboxyl, or epoxy ethyl.

[0011] Most cross-linking functional groups described above are hydrophilic properties. Moreover, the hydrophilic radical of a general organic hydrophilic-property polymer is contained in the example of the above-mentioned cross-linking functional group. Therefore, an organic matrix can be formed by making the hydrophilic radical (= cross-linking radical) of a general organic hydrophilic-property polymer construct a bridge. For the example of an organic hydrophilic-property polymer, polysaccharide (an example, starch, a cellulose, gum arabic) and its derivative, protein (an example, casein, gelatin) and a hydrophilic composition polymer (an example —) Polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl phosphonic acid, Polystyrene sulfonate, Pori (METAKURO yloxy propane sulfonic acid), Pori (2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid), Pori (METAKURIROIROKISHI ethyl trimethylammonium chloride), The polymer of unsaturated fatty acid, the polymer of the hydroxyalkyl ester of unsaturated fatty acid, the polymer of an unsaturated fatty acid amide, a polyethylene glycol, and polyethyleneimine are contained. Cellulose ether (an example, a carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose) is contained in the example of a cellulosic. As for whenever [ saponification / of polyvinyl alcohol ], it is desirable that it is 60% or more. You may denaturalize

polyvinyl alcohol partially (for example, carboxyl denaturation, sulfonic-acid denaturation). Polyacrylic acid, polymethacrylic acid, the Pori crotonic acid, and a polymer lane acid are contained in the example of the polymer of unsaturated fatty acid. The proton may dissociate the acidic group of the polymer of polyvinyl phosphonic acid, polystyrene sulfonate, Pori (METAKURO yloxy propane sulfonic acid), Pori (2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid), and unsaturated fatty acid, and it may be in the condition of a salt. Polyhydroxyethyl methacrylate and polyhydroxy ethyl acrylate are contained in the example of the polymer of the hydroxyalkyl ester of unsaturated fatty acid. Polyacrylamide and poly methacrylamide are contained in the example of the polymer of an unsaturated fatty acid amide. A hydrophilic composition polymer may be a copolymer. As long as it is a hydrophilic property as the whole copolymer, you may have the hydrophobic repeat unit partially. A vinyl acetate-crotonic-acid copolymer and a styrene-maleic-acid copolymer are contained in the example of a copolymer. Two or more kinds of organic hydrophilic-property polymers may be used together. The amount of the organic hydrophilic-property polymer used is 30 - 90 % of the weight more preferably 25 to 95% of the weight 20 to 99% of the weight to the total solid content weight of a hydrophilic layer.

[0012] As for the crosslinking reaction of an organic hydrophilic-property polymer, it is desirable to carry out using a cross linking agent. A polyfunctional isocyanate compound, a polyfunctional epoxy compound, a polyfunctional amine compound, a polyol compound, a polyfunctional carboxyl compound, an aldehyde compound, a polyfunctional (meta) acrylic compound, a polyfunctional vinyl compound, a polyfunctional mercapto compound, polyvalent metallic salt, a polyalkoxysilane compound and its hydrolyzate, a polyalkoxy titanium compound and its hydrolyzate, the Pori trialkoxy aluminum compound and its hydrolyzate, the poly methylol compound, and a polyalkoxy methyl compound are contained in the example of a cross linking agent. Crosslinking reaction may be promoted with an optical exposure or heating. Moreover, a well-known reaction catalyst can be added and crosslinking reaction can also be promoted. It is desirable that they are 1 of the total solid content weight of a hydrophilic layer thru/or 50 % of the weight, as for the amount of the cross linking agent used, it is still more desirable that they are 3 thru/or 40 % of the weight, and it is most desirable that they are 5 thru/or 35 % of the weight.

[0013] It is desirable to use the mesh-like polymer which consists of an oxide of silicon, aluminum, titanium, or a polyvalent metal (or semimetal) element like a zirconium as an inorganic hydrophilic-property matrix. A polyvalent metal element can form network structure through an oxygen atom (ether linkage). An uncombined hydroxyl group and an uncombined alkoxy group exist in a part for the end of network structure. Network structure makes the hydroxide or alkoxide of polyvalent metal react, and is formed. In a phase with many hydroxyl groups or alkoxy groups, it is in a sol condition, and the shape of a mesh progresses and gels in connection with ether linkage increasing (sol gel transformation). In addition, when adding a solid-state particle like silica gel in a hydrophilic layer, and a hydroxyl group combines with a solid-state particle, extent of the hydrophilic property of a solid-state particle front face can also be changed.

[0014] The most desirable silicon compound is explained further. In an aluminium compound, a titanium compound, and a zirconium, it can carry out similarly (transposing a silicon element to other elements). The network structure of a silicon compound is fundamentally formed of siloxane association (single bond between silicon-oxygen). Spreading, desiccation, and while carrying out the passage of time, the network structure which consists of siloxane association is formed, and gelation advances the coating liquid of the sol system containing a silane compound. The silane compound used as starting material has fundamentally the molecular structure (SiR<sub>4</sub>) which the radical (R) of four monovalence has combined with one silicon atom (Si). It is independent respectively and the radical (R) of four monovalence is a hydrogen atom, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom), a hydroxyl group, an aromatic series radical, a heterocycle radical, -OR<sub>1</sub>, and -OCOR<sub>2</sub> in the example of the radical (R) of monovalence. And -NR<sub>3</sub> R<sub>4</sub> It is contained. R<sub>1</sub> And R<sub>2</sub> They are an aliphatic series radical or an aromatic series radical independently, respectively. R<sub>3</sub> And R<sub>4</sub> They are a hydrogen atom, an aliphatic series radical, or an aromatic series radical independently, respectively. At least one of the radicals (R) of monovalence is hydrolysis and the radical which carries out a condensation reaction.

[0015] An aliphatic series radical means an alkyl group, a permutation alkyl group, an alkenyl radical, a permutation alkenyl radical, an alkynyl group, and a permutation alkynyl group. You may have branching, even if the alkyl group is annular. As for the carbon atomic number of an alkyl group, it is desirable that it is 1 thru/or 12. Methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, DESHIRU, dodecyl, cyclopentyl, cyclohexyl, 2-cyclohexyl ethyl, 2-cyclopentyl ethyl, norbornyl, and adamantyl are contained in the example of an alkyl group. The alkyl part of a permutation alkyl group is the same as that of the above-mentioned alkyl group. A halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom), hydroxy \*\* mercapto, carboxy, sulfo, cyano \*\* epoxy, an aromatic series radical, -OR<sub>5</sub>, -OCOR<sub>6</sub>, -COOR<sub>7</sub>, -COR<sub>8</sub>, -NR<sub>9</sub> R<sub>10</sub>, -NHCONHR<sub>11</sub>, -NHCOOR<sub>12</sub>, -SiR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>, -CONHR<sub>16</sub>, and -NHCOR<sub>17</sub> are contained in the example of the substituent of a permutation alkyl group. R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, and R<sub>7</sub> And R<sub>8</sub> They are an aliphatic series radical or an aromatic series radical independently, respectively. R<sub>9</sub>, and R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> and R<sub>17</sub> are a hydrogen atom, an aliphatic series radical, or an aromatic series radical independently, respectively.

[0016] You may have branching, even if the alkenyl radical is annular. As for the carbon atomic number of an alkenyl radical, it is desirable that it is 2 thru/or 12. Vinyl, propenyl, butenyl, pentenyl, hexenyl one, OKUTENIRU, decenyl, and dodecenyl one are contained in the example of an alkenyl radical. The alkenyl part of a permutation alkenyl radical is the same as that of the above-mentioned alkenyl radical. The example of the substituent of a permutation alkenyl radical is the same as the example of the substituent of said permutation alkyl group. You may have branching, even if the alkynyl group is annular. As for the carbon atomic number of an alkynyl group, it is desirable

that it is 2 thru/or 12. The alkynyl part of a permutation alkynyl group is the same as that of the above-mentioned alkynyl group. The example of the substituent of a permutation alkynyl group is the same as the example of the substituent of said permutation alkyl group.

[0017] An aromatic series radical means an aryl group and a permutation aryl group. As for the carbon atomic number of an aryl group, it is desirable that it is 6 thru/or 12. Phenyl and naphthyl are contained in the example of an aryl group. The aryl part of a permutation aryl group is the same as that of the above-mentioned aryl group. A halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom), hydroxy \*\* mercapto, carboxy, sulfo, cyano \*\* epoxy, an aliphatic series radical, -OR5, -OCOR6, -COOR7, -COR8, -NR nine R10, -NHCONHR11, -NHCOOR12, -SiR 13R14R15, -CONHR16, and -NHCOR17 are contained in the example of the substituent of a permutation aryl group. R5, R6, and R7 And R8 They are an aliphatic series radical or an aromatic series radical independently, respectively. R9, and R10, R11, R12, R13, R14, R15, R16 and R17 are a hydrogen atom, an aliphatic series radical, or an aromatic series radical independently, respectively.

[0018] As for the hetero atom of a heterocycle radical, it is desirable that they are a nitrogen atom, an oxygen atom, or a sulfur atom. As for the heterocycle of a heterocycle radical, it is desirable that they are five membered-rings, six membered-rings, or those condensed rings. A pyran ring, a furan ring, a thiophene ring, a morpholine ring, a pyrrole ring, a thiazole ring, an oxazole ring, pyridine \*\*, a piperidine ring, a pyrrolidone ring, a benzothiazole ring, a benzooxazole ring, a quinoline ring, and a tetrahydrofuran ring are contained in the example of heterocycle. The heterocycle radical may have the substituent. A halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom), hydroxy \*\* mercapto, carboxy, sulfo, cyano \*\* epoxy, an aliphatic series radical, an aromatic series radical, -OR5, -OCOR6, -COOR7, -COR8, -NR nine R10, -NHCONHR11, -NHCOOR12, -SiR 13R14R15, -CONHR16, and -NHCOR17 are contained in the example of a substituent. R5, R6, and R7 And R8 They are an aliphatic series radical or an aromatic series radical independently, respectively. R9, and R10, R11, R12, R13, R14, R15, R16 and R17 are a hydrogen atom, an aliphatic series radical, or an aromatic series radical independently, respectively.

[0019] For the example of a silane compound, a tetra-KURORU silane, a tetra-bromine silane, A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-isopropoxysilane, A tetra-n-propyl silane, tetra-t-butoxysilane, tetra-n-butoxysilane, Dimethoxy diethoxysilane, methyltrichlorosilane, methyl tribrom silane, Methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl triisopropoxy silane, MECHIRUTORI t-butoxysilane, ethyl trichlorosilane, ethyl tribrom silane, Ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, an ethyl triisopropoxy silane, ECHIRUTORI t-butoxysilane, n-propyl trichlorosilane, n-propyl tribrom silane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl triisopropoxy silane, n-pro PIRUTORI t-butoxysilane, n-hexyl trichlorosilane, n-hexyl tribrom silane, n-hexyl trimethoxysilane, n-hexyl triethoxysilane, n-hexyl triisopropoxy silane, n-HEKISHIRUTORI t-butoxysilane, n-decyltrichlorosilane, n-decyltribromsilane, n-decyltrimethoxysilane, n-decyltriethoxysilane, n-DESHIRU triisopropoxy silane, n-DESHIRUTORI t-butoxysilane, n-octadecyltrichlor silane, n-octadecyl tribrom silane, n-octadecyltrimethoxysilane, n-octadecyl triethoxysilane, n-octadecyl triisopropoxy silane, n-OKUTADESHIRUTORI t-butoxysilane, Phenyl trichlorosilane, phenyl tribrom silane, phenyltrimethoxysilane, Phenyltriethoxysilane, a phenyl triisopropoxy silane, FENIRUTORI t-butoxysilane, a dimethyl dichloro silane, and dimethyl — a jib — a ROM silane — Dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, a diphenyl dichloro silane, diphenyl — a jib — a ROM silane, diphenyldimethoxysilane, and diphenyl diethoxysilane — a phenylmethyl dichloro silane and phenylmethyl — a jib — a ROM silane and phenylmethyldimethoxysilane — Phenylmethyldiethoxysilane, triethoxy hydrosilane, TORIBU ROM hydrosilane, Trimethoxy hydrosilane, isopropoxy hydrosilane, tri(t-butoxy) hydrosilane, Vinyl trichlorosilane, vinyl tribrom silane, vinyltrimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, a vinyl triisopropoxy silane, BINIRUTORI t-butoxysilane, Trifluoro propyl trichlorosilane, trifluoro propyl tribrom silane, Trifluoropropyl trimethoxysilane, trifluoropropyl triethoxysilane, Trifluoropropyl triisopropoxysilane, trifluoro pro PIRUTORI t-butoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, gamma-glycidoxypropylmethyldiethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl triisopropoxy silane, gamma-glycidoxy pro PIRUTORI t-butoxysilane, Gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropyl triisopropoxy silane, gamma-meta-KURIROKISHI pro PIRUTORI t-butoxysilane, gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl triisopropoxy silane, gamma-amino pro PIRUTORI t-butoxysilane, gamma-mercaptpropylmethyl dimethoxysilane, gamma-mercapto propylmethyl diethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-mercapto propyl triethoxysilane, gamma-mercapto propyl triisopropoxy silane, gamma-mercapto pro PIRUTORI t-butoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, and beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane are contained.

[0020] Two or more kinds of silane compounds may be used together. As starting material, hydrolysis and the oligomer which carried out condensation may be partially used for a silane compound. In addition to a silane compound or its oligomer, a polyvalent metal compound may be used together. Titanium, zinc, tin, a zirconium, and aluminum are contained in the example of polyvalent metal. For the example of a polyvalent metal compound, Ti (OR18)4, TiCl4, and Ti(CH2 (COCH3))2 2 (OR18), Zn (OR18)2 and Zn (CH2 (COCH3))2 Sn (OR18)4, Sn (CH2 (COCH3))4, SnCl4, Zr (OR18)4, Zr (CH2 (COCH3))4, and aluminum3 (OR18) And aluminum3 (CH2 (COCH3)) It is contained. The above R18 is an alkyl group (an example, methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl).

[0021] In order to promote hydrolysis of a silane compound or a polyvalent metal compound, and a condensation reaction, it is desirable to use an acid catalyst or a basic catalyst. Halide acid (an example, hydrochloric acid), a

nitric acid, a sulfuric acid, a sulfurous acid, a hydrogen sulfide, perchloric acid, a hydrogen peroxide, carbonic acid, a carboxylic acid (an example, formic acid, acetic acid), and a sulfonic acid (an example, benzenesulfonic acid) are contained in the example of an acid catalyst. Ammonia and an amine (an example, ethylamine, aniline) are contained in the example of a basic catalyst. A catalyst may be directly added to the system of reaction. Moreover, the solution made to dissolve a catalyst in a solvent (an example, water, alcohol) may be added. In addition, if a high-concentration basic catalyst solution is used, precipitate may generate in a sol solution. As for the solution concentration of a basic catalyst, it is desirable that it is below 1N (concentration conversion with a water solution).

[0022] About composition of the inorganic hydrophilic-property polymer which has the structure of cross linkage by the sol-gel method, company \*\*[ of the Sumio Sakuhana and "science of sol-gel method" AGUNE \*\* Style ] (1988); and the Hirashima \*\*, "the functional thin film creation technique by the newest sol-gel method", and \*\*\*\*\* (1992) have a publication.

[0023] A water soluble polymer compound is the oligomer or the polymer which generally has a hydrophilic radical. It is desirable that it is 1000 or more, as for the molecular weight of a water soluble polymer compound, it is still more desirable that it is 1000 thru/or 100000, and it is most desirable that it is 1000 thru/or 50000. In 25 degrees C, it is desirable that it is 5 % of the weight or more, as for the solubility to the water of a water soluble polymer compound, it is still more desirable that it is 10 % of the weight or more, and it is most desirable that it is 20 % of the weight or more.

[0024] For the example of a water soluble polymer compound, polysaccharide (an example, starch, a cellulose, gum arabic) and its derivative, protein (an example, casein, gelatin) and a hydrophilic composition polymer (an example — ) Polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl phosphonic acid, Polystyrene sulfonate, Pori (METAKURO yloxy propane sulfonic acid), Pori (2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid), Pori (METAKURIROIROKISHI ethyl trimethylammonium chloride), The polymer of unsaturated fatty acid, the polymer of the hydroxyalkyl ester of unsaturated fatty acid, the polymer of an unsaturated fatty acid amide, a polyethylene glycol, and polyethyleneimine are contained. Cellulose ether (an example, a carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose) is contained in the example of a cellulose. As for whenever [ saponification / of polyvinyl alcohol ], it is desirable that it is 60% or more. You may denaturalize polyvinyl alcohol partially (for example, carboxyl denaturation, sulfonic-acid denaturation). Polyacrylic acid, polymethacrylic acid, the Pori crotonic acid, and a polymer lane acid are contained in the example of the polymer of unsaturated fatty acid. The proton may dissociate the acidic group of the polymer of polyvinyl phosphonic acid, polystyrene sulfonate, Pori (METAKURIRO yloxy propane sulfonic acid), Pori (2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid), and unsaturated fatty acid, and it may be in the condition of a salt. Polyhydroxyethyl methacrylate and polyhydroxy ethyl acrylate are contained in the example of the polymer of the hydroxyalkyl ester of unsaturated fatty acid. Polyacrylamide and poly methacrylamide are contained in the example of the polymer of an unsaturated fatty acid amide. A hydrophilic composition polymer may be a copolymer. As long as it is a hydrophilic property as the whole copolymer, you may have the hydrophobic repeat unit partially. A vinyl acetate-crotonic-acid copolymer and a styrene-maleic-acid copolymer are contained in the example of a copolymer. Two or more kinds of water-soluble compounds may be used together.

[0025] It is desirable that they are 1 thru/or 50 % of the weight to the total solid content weight of a hydrophilic layer, as for the amount of the water soluble polymer compound used, it is still more desirable that they are 3 thru/or 40 % of the weight, and it is most desirable that they are 5 thru/or 30 % of the weight. When fewer than 1 % of the weight, the payment nature to the ink of a hydrophilic layer runs short, the result which is not desirable as for a greasing etc. is given, and when [ than 50 % of the weight ] more, the result which is not desirable as for degradation of print durability or damage resistance etc. is given with lack of the film reinforcement of a hydrophilic layer. In order to maintain water solubility, the structure of cross linkage is not introduced into a water soluble polymer compound in principle (it is the range which is water solubility and installation of the partial structure of cross linkage is permitted). When the functional group which a water soluble polymer compound has in the crosslinking reaction of a hydrophilic matrix may react, after the crosslinking reaction of a hydrophilic matrix is completed, it is desirable to infiltrate the solution of a water soluble polymer compound into a hydrophilic matrix. Although the solvent of a water soluble polymer compound is generally water, the mixed solvent of a polar solvent (an example, a methanol, ethanol), or a water and a polar solvent may be used for it. In addition, sinking-in processing can also be carried out after exposure of the lithography original edition, or during printing of the printing version for a supplement of a water-soluble compound. When the functional group which a water soluble polymer compound has in the crosslinking reaction of a hydrophilic matrix cannot react, a water soluble polymer compound can be beforehand added in the coating liquid of a hydrophilic layer.

[0026] For the purpose of adjustment of a hydrophilic property, or coat strengthening, a hydrophilic particle can be added in a hydrophilic layer. The first [ an average of ] particle size of a hydrophilic particle is 1-5000nm, and is 10-1000nm more preferably. A silica, an alumina, titanium oxide, a magnesium oxide, a magnesium carbonate, and the calcium alginate are contained in the example of the hydrophilic ingredient which constitutes a hydrophilic particle. A silica, an alumina, titanium oxide, and such mixture are desirable. A silica particle has many hydroxyl groups in a front face, and the interior consists of siloxane association. Colloidal silica is used especially preferably. Colloidal silica is the distributed object which distributed particle diameter 1 thru/or a 100nm silica ultrafine particle in water or a polar solvent. About colloidal silica, Toshiro Kagami, the Ei Hayashi editorial supervision, "the applied technology of a high grade silica", the 3rd volume, and CMC Co., Ltd. (1991) have a publication.

[0027] As an alumina particle, it is desirable to use the colloid distribution object of particle diameter 5 thru/or a

200nm hydrated alumina (boehmite system) particle. As a dispersion medium, water is desirable. Generally a distributed object contains an anion like halide ion (an example, fluorine ion, chlorine ion) or carboxylic-acid ion (an example, acetic-acid ion) as a distributed stabilizer. It is desirable to use the distributed object of the titanium oxide of the anatase mold whose first [ an average of ] particle size is 50 thru/or 500nm, or a rutile mold as titanium oxide. As a dispersion medium, water or a polar solvent is desirable. As occasion demands, a dispersant may be added. Two or more kinds of hydrophilic particles may be used together. It is desirable that they are 5 thru/or 80 % of the weight to the total solid content weight of a hydrophilic layer, as for the amount of the hydrophilic particle used, it is still more desirable that they are 10 thru/or 70 % of the weight, and it is most desirable that they are 20 thru/or 60 % of the weight.

[0028] In a hydrophilic layer, a plasticizer, a pigment, coloring matter, or a surfactant may be further added for the purpose, such as improvement in the physical reinforcement of a hydrophilic layer, improvement in the dispersibility between constituents which constitutes a layer, improvement in spreading nature, and improvement in a printability. The formation approach of a hydrophilic layer is distinguished by the case where there are not a case where the functional group which a water soluble polymer compound has may react, and possibility in the crosslinking reaction of a hydrophilic matrix, as mentioned above. As a solvent of the coating liquid of a hydrophilic layer, water, polar solvents (an example, a methanol, ethanol), and these mixed solvents are used. The weight after desiccation of a hydrophilic layer is 0.1 thru/or 20 g/m<sup>2</sup>. It is desirable and they are 0.3 thru/or 10 g/m<sup>2</sup>. It is still more desirable and they are 0.5 thru/or 5 g/m<sup>2</sup>. It is the most desirable. If the spreading weight after desiccation of a hydrophilic layer is lower than 0.1 g/m<sup>2</sup>, results which are not desirable, such as a fall of the holdout of dampening water and a fall of film reinforcement, are given, and the result which is not desirable — the removal in the fall of sensibility or the laser exposure section becomes difficult — will be given, so that it is high.

[0029] It is desirable to prepare a light-and-heat conversion layer between a [light-and-heat conversion layer] base material and a hydrophilic layer. This invention is especially effective in the lithography original edition of the laser light write-in mold which has a light-and-heat conversion layer. A light-and-heat conversion layer contains a light-and-heat conversion ingredient. A light-and-heat conversion ingredient is determined according to the wavelength of the light (especially laser light) used for exposure. For example, when using infrared laser, an infrared absorption color, an infrared absorption pigment, an infrared absorption nature metal, or an infrared absorption metallic oxide is used as a light-and-heat conversion ingredient. A light-and-heat conversion layer is distinguished, when forming as independent film which consists only of a light-and-heat conversion ingredient, and when forming as a light-and-heat conversion ingredient, a binder, or mixed film with other additives. In the case of the independent film, metals (an example, aluminum, titanium, a tellurium, chromium, tin, an indium, a bismuth, zinc, lead), those alloys, a metallic oxide, metallic carbide, a metal nitride, a metal boride, a metal halogenide, or organic coloring matter is used as a light-and-heat conversion ingredient. The independent film can be directly formed on a base material by vacuum deposition or the sputtering method. The mixed film can form a light-and-heat conversion ingredient using the coating liquid dissolved or distributed with other components.

[0030] As a light-and-heat conversion ingredient, a pigment (an example, carbon black), Nigrosine, organic coloring matter, a metal (an example, aluminum), and a metallic oxide (an example, an indium stannic-acid ghost, tungstic oxide, manganese oxide, titanium oxide) are desirable. Acidity and basic and neutral any are sufficient as carbon black. a dispersibility amelioration sake — the front face of carbon black — qualification — or a coat may be carried out. As organic coloring matter, it is infrared sensitizing dye ("infrared sensitizing dye" (Plenum Press written by Matsuoka and New York publication (1990)) can be used.). the organic coloring matter used as a light-and-heat conversion ingredient — a U.S. Pat. No. 4772583 number — said — No. 4833124 — said — No. 4912083 — said — No. 4942141 — said — No. 4948776 — said — No. 4948777 — said — No. 4948778 — said — No. 4950639 — said — No. 4952552 — said — each specification of No. 5023229 and Europe JP,321923,B has a publication. Moreover, a conductive polymer (an example, polypyrrole, poly aniline) can also be used as a light-and-heat conversion ingredient. When forming a light-and-heat conversion layer as mixed film, it is desirable that they are 5 thru/or 50 % of the weight to the total solid content weight of a light-and-heat conversion layer, as for the amount of the light-and-heat conversion ingredient used, it is still more desirable that they are 8 thru/or 45 % of the weight, and it is most desirable that they are 10 thru/or 40 % of the weight.

[0031] When forming a light-and-heat conversion layer as mixed film, it has film organization potency and the polymer which dissolves or distributes a light-and-heat conversion agent is used as a binder. A cellulose and its derivative (an example, a nitrocellulose, ethyl cellulose), polyacrylic ester, polymethacrylic acid ester (an example, methyl methacrylate, poly butyl methacrylate), polystyrene and its derivative (an example, Pori alpha methyl styrene), polyisoprene, polybutadiene, polyvinyl acetate, a polyvinyl chloride, poly urea, polyurethane, polyester, and a polycarbonate are contained in the example of the polymer which can be used as a binder. These copolymers (an example, a styrene-butadiene copolymer, vinyl acetate-vinyl chloride copolymer) may be used. moreover, the so-called chemistry multiplier system (outside of Frechet, and J.Imaging Sci., P59-64, and 30 (2) —) [ for example, ]; (1986) Ito and Willson, Polymers in Electronics It Thompson(s). Symposium Series, P11, 242, T.Davidson, Ed., ACS Washington, DC(1984); and E.Reichmanis, and L.F. — Microelectronic Engineering and P3- the binder used for 10 and 13 (1991) by publication can also be used as a binder of a light-and-heat conversion layer. As for a binder, it is desirable to have the structure of cross linkage. It is still more desirable to form a light-and-heat conversion layer by carrying out a dura mater according to bridge formation using the polymer which has a cross-linking functional group. The example of a cross-linking functional group is the same as the example of the cross-linking functional group for forming the organic matrix of a hydrophilic layer, and is desirable. [ of a hydroxyl group, the amino group, a



carboxyl group, an epoxy group, and especially a polymerization nature vinyl group ] As a desirable binder polymer of this invention For example, the homopolymer or copolymer containing carboxyl groups, such as an acrylic acid and a methacrylic acid, of a monomer. The homopolymer or copolymer of the acrylic acid containing hydroxyl groups, such as hydroxyethyl methacrylate and 2-hydroxypropyl acrylate, or methacrylic ester. The homopolymer or copolymer of the acrylic acid containing epoxy groups, such as glycidyl methacrylate, or methacrylic ester. The homopolymer or copolymer of N-alkyl acrylamide and acrylamide. The homopolymer or copolymer of a reactant with amines, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, or allyl compound glycidyl. The homopolymer or copolymer of p-hydroxystyrene and vinyl alcohol. Condensation products, such as polyurethane resin, polyurea resin, polyamide (nylon) resin, epoxy resins, polyalkylene imines, novolak resin, melamine resin, and cellulose, are mentioned. Two or more kinds of binders may be used together. It is desirable that they are 20 thru/or 90 % of the weight to the total solid content weight of a light-and-heat conversion layer, as for the amount of the binder used, it is still more desirable that they are 25 thru/or 80 % of the weight, and it is most desirable that they are 30 thru/or 75 % of the weight.

[0032] The example of the cross linking agent used for the crosslinking reaction of a binder is the same as the example of the cross linking agent for forming the organic matrix of a hydrophilic layer. It is desirable that they are 1 thru/or 50 % of the weight to the total solid content weight in the coating liquid of a light-and-heat conversion layer, as for the amount of the cross linking agent used, it is still more desirable that they are 3 thru/or 40 % of the weight, and it is most desirable that they are 5 thru/or 35 % of the weight. When forming a light-and-heat conversion layer as mixed film, a light-and-heat conversion agent and additives other than a binder may be used. The additive of a light-and-heat conversion layer raises the mechanical strength of a light-and-heat conversion layer, raises laser record sensibility, or raises the dispersibility of the component in a light-and-heat conversion layer, or it is used in order to improve adhesion with a base material or an adjacent layer (an example, a hydrophilic layer, primer layer).

[0033] If the compound which decomposes with heating and generates gas is added in a light-and-heat conversion layer, laser record sensibility can be raised. That is, since the light-and-heat conversion layer of the exposure section expands rapidly according to generating of gas, the hydrophilic layer of the image section is easily removable. A dinitrosopentamethylenetetramine, N, N'-dimethyl-N, N'-dinitroso terephthalamide, p-tosyl hydrazide, 4, and 4-oxy-screw (benzenesulphonyl hydrazide) and diamide benzene are contained in the example of the compound which decomposes with heating and generates gas. Even if it adds the compound which decomposes with heating and generates an acid compound in a light-and-heat conversion layer, laser record sensibility can be raised. If these compounds are used together with the binder of a chemistry multiplier system, the decomposition temperature of the constituent of a light-and-heat conversion layer can be reduced greatly, and laser record sensibility can be raised as a result. Iodonium salt, sulfonium salt, FOSUFONIUMU tosylate, oxime sulfonate, JIKARUBO diimide sulfonate, and triazine are contained in the example of the compound which decomposes with heating and generates an acid compound. When using a pigment (an example, carbon black) for a light-and-heat conversion ingredient, it is desirable to use a pigment agent. When the distributed condition of a pigment is bad, laser record sensibility may be affected. In order to raise an adhesive property, an adhesion amelioration agent (an example, a silane coupling agent, titanate coupling agent) may be used. A surfactant can also be added in order to improve spreading nature.

[0034] Since a thin film can be formed by vacuum deposition or the sputtering method when a light-and-heat conversion layer is the independent film, as for thickness, it is desirable that they are 50 thru/or 1000A, and it is most desirable that they are 100 thru/or 800A. As for the thickness of the mixed film, it is desirable that they are 0.05 thru/or 10 micrometers, and it is still more desirable that they are 0.1 thru/or 5 micrometers. The mixed film is formed by spreading. 2-methoxyethanol, 2-methoxy ethyl acetate, propylene glycol methylethyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, propylene glycol monomethyl ether, ethanol, isopropanol, a methyl ethyl ketone, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, a tetrahydrofuran, and dioxane are contained in the example of the solvent of coating liquid.

[0035] A [base material] base material has the flexibility of extent which can be set to the usual printing machine, and forms it from the ingredient which bears the load applied at the time of printing. As a base material, coat paper, a metal plate (an example, aluminum plate), plastic film (an example, polyethylene terephthalate film), rubber plates, and those composite material can be used. An aluminum plate, the alloy plate of aluminum and other metals (an example, silicon, copper, manganese, magnesium, chromium, zinc, lead, a bismuth, nickel), and especially plastic film are desirable. As for the thickness of a base material, it is desirable that they are 25 micrometers thru/or 3mm, it is still more desirable that they are 75 thru/or 500 micrometers, and, also as for \*\*\*\*, it is desirable that they are 100 thru/or 300 micrometers.

[0036] For the purpose of prevention of dissipation by adhesive improvement with a base material and the layer on it (generally light-and-heat conversion layer), the improvement in a printing property, grant of the function as an ink absorbing layer, or heat conduction of heat energy, surface treatment (an example, corona discharge treatment) can be performed to a base material, or a primer layer can be prepared on a base material. The layer (JP,3-273248,A publication) formed as a primer layer from the layer (JP,60-22903,A publication) which stiffened photosensitive polymer, the layer (JP,62-50760,A publication) to which heat curing of the epoxy resin was carried out, the layer (JP,63-133151,A publication) which carried out the dura mater of the gelatin, the layer (JP,3-200965,A publication) formed using urethane resin and a silane coupling agent, and urethane resin can be used. Moreover, the layer which carried out the dura mater of the casein can also be used as a primer layer. The making a primer layer make it flexible purpose, glass transition temperature may add the polymer which is below a room temperature.

Polyurethane, a polyamide, a styrene-butadiene copolymer, a carboxy denaturation styrene-butadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, a carboxy denaturation acrylonitrile-butadiene copolymer, polyisoprene, polyacrylate, polyethylene, chlorinated polyethylene, and chlorination polypropylene are contained in the example of such a polymer.

[0037] In a primer layer, a color, a pH indicator, baked appearance electuary, a photopolymerization initiator, an adhesion assistant (an example, a polymerization nature monomer, diazo resin, silane coupling agent), a pigment, silica powder, and titanium oxide powder may be added. A primer layer can also be stiffened by exposure after spreading. the coverage of a primer layer — dry weight — 0.1 thru/or 10 g/m<sup>2</sup> it is — things — desirable — 0.3 thru/or 8 g/m<sup>2</sup> it is — things — further — desirable — 0.5 thru/or 5 g/m<sup>2</sup> it is — things are the most desirable.

[0038] As for the lithography original edition which has [exposure] light-and-heat conversion layer, exposing with laser light is desirable. Laser luminous energy is absorbed by the light-and-heat conversion layer, and is transformed into heat energy. In a part or the whole of the exposure section of a light-and-heat conversion layer, a chemical reaction (combustion, fusion, decomposition, evaporation, explosion) and a physical change occur with heat energy, and the adhesion between a light-and-heat conversion layer and a hydrophilic layer falls as a result. Only in the part which irradiated laser, since the fall of adhesion arises, the hydrophilic layer of a corresponding part is easily removable alternatively. Laser light is irradiated with light exposure required in order to cause the above-mentioned change in a light-and-heat conversion layer. As laser, gas laser (an example, Ar laser, carbon dioxide laser), solid state laser (an example, YAG laser), or semiconductor laser is used preferably. Semiconductor laser and especially the solid state laser of semi-conductor excitation are desirable. It is desirable to use the laser output unit more than 50mW class. The wavelength of laser has 800 thru/or the common wavelength field of 1100nm infrared radiation. It can also expose using an imaging instrument (JP,6-186750,A publication).

[0039] Negatives are developed by removing the hydrophilic layer of the exposure section (image section) under [development] hydrophilic-property layer in the lithography original edition which has a light-and-heat conversion layer. A hydrophilic layer may be removed during laser exposure. Moreover, a hydrophilic layer may be removed after laser exposure (before printing). Removal of the hydrophilic layer of the exposure section can be carried out according to grinding a printing plate by the grinding member (an example, the pad for development, brush for development) against the bottom of suction, sticking by pressure and exfoliation of a pressure sensitive adhesive sheet, existence of processing liquid, or nonexistence, or these concomitant use. As for processing liquid, it is desirable that it is the aqueous liquid which uses water (tap water, pure water, distilled water) or water as a principal component. A surface active agent (an anion system, a cation system, Nonion system) may be added in processing liquid. Moreover, aliphatic hydrocarbon (an example, a hexane, a heptane, a gasoline, kerosene) aromatic hydrocarbon (an example, toluene, xylene) and halogenated hydrocarbon (an example —) trichloroethylene and alcohols (an example, a methanol, and ethanol —) Propanol, isopropanol, benzyl alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, 2-ethoxyethanol, diethylene glycol monoethyl ether, The diethylene-glycol mono-hexyl ether, the triethylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, The polyethylene-glycol monomethyl ether, a polypropylene glycol, Tetraethylene glycol and ketones (an example, an acetone, methyl ethyl ketone) ester (an example, ethyl acetate, methyl lactate, butyl lactate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate —) Diethylene-glycol acetate, diethyl phthalate, and phosphoric ester (an example, triethyl phosphate, tricresyl phosphate) may be used for processing liquid. A commercial hydrocarbon system solvent (an example, Isopar E, H, and G, product made from Esso Chemistry) can also be used.

[0040] When using the mixed solvent of water and other solvents, as for the concentration of a solvent, it is desirable that it is less than 40 % of the weight. In processing liquid, an alkaline agent (an example, a sodium carbonate, triethanolamine, diethanolamine, a sodium hydroxide, silicate) or an acid agent (an example, a phosphoric acid, phosphorous acid, a metaphosphoric acid, a pyrophosphoric acid, oxalic acid, a malic acid, a tartaric acid, a boric acid, amino acid) may be added. As for the temperature of processing liquid, it is desirable that they are 10 thru/or 50 degrees C.

[0041] Although a hydrophilic layer is also removable before printing as mentioned above in this invention, it is also desirable to equip with the printing version after exposure on the printing cylinder of a printing machine, and to remove a hydrophilic layer on a printing machine. On a printing machine, the hydrophilic layer of the exposure section is removable with an operation of dampening water, contact for a roller (an example, an ink attachment roller, dampening water attachment roller) and the printing version, and an operation of those combination. As mentioned above, although the configuration which uses a hydrophilic layer as a surface layer and has a light-and-heat conversion layer in the bottom of it was described The hydrophilic layer of this invention is applicable on a hydrophilic layer also in the configuration which has a light-and-heat conversion layer. Moreover, constituting [ which the hydrophilic layer itself contains a light-and-heat conversion agent, and serving as the function of a light-and-heat conversion layer can also be constituted, uses a hydrophilic layer as a surface layer in this case, and has an ink absorbing layer in the bottom of it ] Or it is possible to apply the hydrophilic layer of this invention on a hydrophilic layer in the configuration which has an ink receptiveness layer.

[0042]

[Example] [Example 1]

(Base material) The polyethylene terephthalate film with a thickness of 175 micrometers was used as a base material.

[0043] (Formation of a primer layer) Gelatin was applied to one field of a base material so that desiccation thickness might be set to 0.5 micrometers, and the primer layer was formed in it.

[0044] (Preparation of carbon black dispersion liquid) After it added glass bead 120g to the mixed liquor of the following presentation and the paint shaker distributed for 30 minutes, the glass bead was carried out the \*\* exception and carbon black dispersion liquid were prepared.

[0045]

----- carbon black dispersion liquid -----

- carbon black (MA100 Mitsubishi Chemical make) 4.0g Dispersant (the SORUSU pass S20000, product made from ICI) 0.27g Dispersant (the SORUSU pass S12000, product made from ICI) 0.22g Propylene glycol monomethyl ether 10g Methyl ethyl ketone 10g

[0046] (Formation of a light-and-heat conversion layer) It is dry weight 1 g/m<sup>2</sup> by applying the following coating liquid on a primer layer, heating for 1 minute and drying at 120 degrees C. The light-and-heat conversion layer was formed.

[0047]

----- light-and-heat conversion layer coating liquid -----

The above-mentioned carbon black dispersion liquid 25g Methyl methacrylate / hydroxyethyl methacrylate / glycidyl methacrylate copolymer (copolymerization weight ratio =60/10/30) 10g The 75-% of the weight isopropanol solution of a titanium JISOPUROPOKI side screw (2, 4-pen TAJIONETO) (AKT855, Chisso Corp. make) 1g Propylene glycol monomethyl ether 45g Methyl ethyl ketone 45g

- [0048] (Formation of a hydrophilic layer) It is the dry weight of 2g/m<sup>2</sup> by applying the following coating liquid on a light-and-heat conversion layer, heating for 10 minutes and drying at 140 degrees C. The hydrophilic layer was formed.

[0049]

----- hydrophilic-property layer coating liquid -----

Polyacrylic acid of the mean molecular weight 25000 (Wako Pure Chem make) 5g Polyethylene glycol diglycidyl ether (EPO light 1000E, product made from the Kyoisha chemistry) Polyvinyl alcohol of the 1g mean molecular weight 22000 40-% of the weight water dispersion of silica gel (particle size: 70 thru/or 100nm) (the Snow tex ZL, Nissan Chemical Industries, Ltd. make) (PVA105 and Kuraray Co., Ltd.) 7.5g

\*\* 0.5g Water 76.5g [0050] (Manufacture and printing of the printing version) Semiconductor laser with the output of 750mW, a wavelength [ of 830nm ], and a beam diameter of 25 micrometers (1 / e<sup>2</sup>) was used for the lithography original edition produced as mentioned above, and the 175 lpi halftone dot image was exposed from the hydrophilic layer side by 3m/second in horizontal-scanning rate. Next, when printing plate \*\*\*\* was carried out with the pad for development in which water was included and the hydrophilic layer of the laser radiation section was removed, the image from 2% of rates of area to 98% was formed on the version. Thus, when the printing machine (RYOBI3200MCD) was equipped with the manufactured lithography version and it was printed, using the 1 volume % water solution of a commercial dampening water agent (EU-3, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) as dampening water, the ink payment nature at the time of printing initiation is good, and good printed matter without dirt was obtained from the 5th sheet. Also after that, printing was continued and, finally good printed matter without the dirt of 20,000 sheets was obtained.

[0051] It replaced with [example 2] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the polyethylene glycol (PEG4000, Wako Pure Chem make) of a mean molecular weight 3000 like the example 1 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 1 using the produced lithography original edition, the same result as an example 1 was obtained.

[0052] It replaced with [example 3] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the polyoxyethylene nonyl phenol ether (emulgen 931, Kao Corp. make) of a mean molecular weight 1600 like the example 1 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 1 using the produced lithography original edition, the same result as an example 1 was obtained.

[0053] It replaced with [example 4] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the ethyleneoxide addition product (Pluronic L62, Asahi Denka Kogyo K.K. make) of the polypropylene oxide of a mean molecular weight 2200 like the example 1 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 1 using the produced lithography original edition, the same result as an example 1 was obtained.

[0054] It replaced with [example 5] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for Pori (METAKURIROIKISHI ethyl trimethylammonium chloride) of a mean molecular weight 10000 like the example 1 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 1 using the produced lithography original edition, the same result as an example 1 was obtained.

[0055] The lithography original edition was produced like the example 1 except having not added [example 1 of comparison] polyvinyl alcohol. When the printing version was manufactured and printed like the example 1 using the produced lithography original edition, the ink payment nature at the time of printing initiation was bad, dirt arose in printed matter by the 100th sheet, and good printed matter was not able to be obtained.

[0056] [Example 6]

(Formation of a hydrophilic layer) It is dry weight 2 g/m<sup>2</sup> by applying the coating liquid of the following presentations on the light-and-heat conversion layer formed in the example 1, heating for 5 minutes and drying at 140 degrees C. The hydrophilic layer was formed.

[0057]

----- hydrophilic-property layer coating liquid -----

----- polyvinyl alcohol (PVA105, Kuraray Co., Ltd. make) 5g 80-% of the weight isopropanol of a titanium screw

(triethanolamine) G SOPUROPOKI side (AKT845, Chisso Corp. make) 1g 40-% of the weight water dispersion of silica gel (particle size: 40 thru/or 60nm) (the Snow tex XL, Nissan Chemical Industries, Ltd. make) 7.5g Water 76.5g  
 [0058] (Sinking [ of a water-soluble compound ] in) On the hydrophilic layer, the coating liquid of the following presentations was applied and the water-soluble compound was infiltrated at the hydrophilic layer. Furthermore, at 100 degrees C, it heats for 10 minutes, dries, and is a water-soluble compound to a hydrophilic layer Dry weight 0.4 g/m<sup>2</sup> It was made to contain.

[0059]

Polyvinyl alcohol of the ----- water solubility compound sinking-in liquid -----  
 ----- mean molecular weight 74800 (PVA117 and Kuraray Co., Ltd.)

\*\* 10g Water 90g ----- [0060] (Manufacture and printing of the printing version) Semiconductor laser with the output of 750mW, a wavelength [ of 830nm ], and a beam diameter of 25 micrometers (1 / e<sup>2</sup>) was used for the lithography original edition produced as mentioned above, and the 175 lpi halftone dot image was exposed from the hydrophilic layer side by 3m/second in horizontal-scanning rate. Next, when printing plate \*\*\*\* was carried out with the pad for development in which water was included and the hydrophilic layer of the laser radiation section was removed, the image from 2% of rates of area to 98% was formed on the version. Thus, when the printing machine (RYOBI3200MCD) was equipped with the manufactured lithography version and it was printed, using the 1 volume % water solution of a commercial dampening water agent (EU-3, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) as dampening water, the ink payment nature at the time of printing initiation is good, and good printed matter without dirt was obtained from the 5th sheet. Also after that, printing was continued and, finally good printed matter without the dirt of 20,000 sheets was obtained.

[0061] It replaced with [example 7] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the polyethylene glycol (PEG4000, Wako Pure Chem make) of a mean molecular weight 3000 like the example 6 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 6 using the produced lithography original edition, the same result as an example 6 was obtained.

[0062] It replaced with [example 8] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the polyoxyethylene nonyl phenol ether (emulgen 920, Kao Corp. make) of a mean molecular weight 1000 like the example 6 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 6 using the produced lithography original edition, the same result as an example 6 was obtained.

[0063] It replaced with [example 9] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the ethyleneoxide addition product (Pluronic L62, Asahi Denka Kogyo K.K. make) of the polypropylene oxide of a mean molecular weight 2200 like the example 6 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 6 using the produced lithography original edition, the same result as an example 6 was obtained.

[0064] It replaced with [example 10] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the polyethyleneimine (Wako Pure Chem make) of a mean molecular weight 10000 like the example 6 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 6 using the produced lithography original edition, the same result as an example 6 was obtained.

[0065] It replaced with [example 11] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the polyacrylic acid (Wako Pure Chem make) of average molecular weight 25000 like the example 6 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 6 using the produced lithography original edition, the same result as an example 6 was obtained.

[0066] It replaced with [example 12] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for Pori (METAKURIROIROKISHI ethyl trimethylammonium chloride) of a mean molecular weight 10000 like the example 6 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 6 using the produced lithography original edition, the same result as an example 6 was obtained.

[0067] The lithography original edition was produced like the example 6 except having not carried out sinking-in processing of [example 2 of comparison] polyvinyl alcohol. When the printing version was manufactured and printed like the example 6 using the produced lithography original edition, the ink payment nature at the time of printing initiation was bad, dirt arose in printed matter to the 100th sheet, and good printed matter was not able to be obtained.

[0068] [Example 13]

(Base material) What carried out corona discharge treatment of the front face of a polyethylene terephthalate film with a thickness of 175 micrometers was used as a base material.

[0069] (Formation of a primer layer) Desiccation thickness formed in one field of a base material the primer layer which is 0.2 micrometers by applying the coating liquid of the following presentation, heating for 1 minute and drying at 100 degrees C.

----- primer layer coating liquid -----  
 chlorinated polyethylene (average degree of polymerization: 200, chlorination percentage:42.5-mol %) 1.0g Methyl ethyl ketone 10g Cyclohexane 100g ----- [0070] (Formation of a light-and-heat conversion layer)

On the primer layer, under the condition of vacuum evaporation degree of vacuum 5x10<sup>-5</sup>Torr, titanium was vapor-deposited by resistance heating and the light-and-heat conversion layer was formed. The thickness of a light-and-heat conversion layer was 200Å, and optical density was 0.6.

[0071] (Creation of the sol-Ringer's injection) The liquid of the following presentation was riped in the room temperature for 1 hour, and the sol-Ringer's injection was prepared.

[0072]

A sol-Ringer's-injection presentation

tetramethoxy silane 11.0g Ethanol 20.7g 0.1-N nitric acid 4.5g

[0073] (Formation of a hydrophilic layer) It is the dry weight of 2g/m<sup>2</sup> by applying the following coating liquid on a light-and-heat conversion layer, heating for 10 minutes and drying at 100 degrees C. The hydrophilic layer was formed.

[0074]

hydrophilic-property layer coating liquid

The water dispersion which was made to distribute the rutile type titanium dioxide (Wako Pure Chem make) of 200nm of mean diameters 20% of the weight, and dissolved polyvinyl alcohol (PVA117, Kuraray Co., Ltd. make) 10% of the weight 8g The 20-% of the weight water dispersion of silica gel (mean particle diameter: about 10nm) (the Snow tex C, Nissan Chemical Industries, Ltd. make) 4g The above-mentioned sol-Ringer's injection 4g Water 20g

[0075]

Polyvinyl alcohol of the water solubility compound sinking-in liquid

mean molecular weight 22000 (PVA105 and Kuraray Co., Ltd.)

\*\* 10g Water 90g [0077] (Manufacture and printing of the printing version) Semiconductor laser with the output of 750mW, a wavelength [ of 830nm ], and a beam diameter of 25 micrometers (1 / e<sup>2</sup>) was used for the lithography original edition produced as mentioned above, and the 175 lpi halftone dot image was exposed from the hydrophilic layer side by 3m/second in horizontal-scanning rate. Next, when printing plate \*\*\*\* was carried out with the pad for development in which water was included and the hydrophilic layer of the laser radiation section was removed, the image from 2% of rates of area to 98% was formed on the version. Thus, when the printing machine (RYOBI3200MCD) was equipped with the manufactured lithography version and it was printed, using the 1 volume % water solution of a commercial dampening water agent (EU-3, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) as dampening water, the ink payment nature at the time of printing initiation is good, and good printed matter without dirt was obtained from the 5th sheet. Also after that, printing was continued and, finally good printed matter without the dirt of 20,000 sheets was obtained.

[0078] It replaced with [example 14] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the polyethylene glycol (PEG4000, Wako Pure Chem make) of a mean molecular weight 3000 like the example 13 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 13 using the produced lithography original edition, the same result as an example 13 was obtained.

[0079] It replaced with [example 15] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the polyoxyethylene nonyl phenol ether (emulgen 931, Kao Corp. make) of a mean molecular weight 1600 like the example 13 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 13 using the produced lithography original edition, the same result as an example 13 was obtained.

[0080] It replaced with [example 16] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the ethyleneoxide addition product (Pluronic L62, Asahi Denka Kogyo K.K. make) of the polypropylene oxide of a mean molecular weight 2200 like the example 13 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 13 using the produced lithography original edition, the same result as an example 13 was obtained.

[0081] It replaced with [example 17] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the polyethyleneimine (Wako Pure Chem make) of a mean molecular weight 10000 like the example 13 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 13 using the produced lithography original edition, the same result as an example 13 was obtained.

[0082] It replaced with [example 18] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for the polyacrylic acid (Wako Pure Chem make) of average molecular weight 25000 like the example 13 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 13 using the produced lithography original edition, the same result as an example 13 was obtained.

[0083] It replaced with [example 19] polyvinyl alcohol, and the lithography original edition was produced for Pori (METAKURIROIROKISHI ethyl trimethylammonium chloride) of a mean molecular weight 10000 like the example 13 except \*\*\*\* for tales doses. When the printing version was manufactured and printed like the example 13 using the produced lithography original edition, the same result as an example 13 was obtained.

[0084] The lithography original edition was produced like the example 13 except having not carried out sinking-in processing of [example 3 of comparison] polyvinyl alcohol. When the printing version was manufactured and printed like the example 13 using the produced lithography original edition, the ink payment nature at the time of printing initiation was bad, dirt arose in printed matter to the 100th sheet, and good printed matter was not able to be obtained.

[0085] The lithography original edition was produced like examples 6-19 except having carried out sinking-in processing of a [examples 20-33] water solubility compound after laser exposure. When the printing version was manufactured and printed like examples 6-19 using the produced lithography original edition, the same result as examples 6-19 was obtained.

[0086] Place which attached in the printing machine, without carrying out processing which removes the hydrophilic layer of the exposure section for the lithography original edition produced in the [examples 34-66] examples 1-33 after laser exposure, and carried out 20 rotation deed printing of the roll-up The ink payment nature at the time of printing initiation is good, and good printed matter without dirt was obtained from the 5th sheet. Also after that, printing was continued and, finally good printed matter without the dirt of 20,000 sheets was obtained.

[0087] Except having carried out [examples 67-132] laser image exposure using the plate setter (PEARLsetter74, product made from PRESSTEK), like examples 1-66, when printed, the same result as examples 1-66 was obtained.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-109141

(P2001-109141A)

(43)公開日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 0 5 2 H 1 1 4
7/11		7/11	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平11-288076

(22)出願日 平成11年10月8日(1999.10.8)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 因埜 紀文

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(72)発明者 立川 博道

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 平版印刷原版

(57)【要約】

【課題】 印刷前または印刷中に非画像部が汚染されにくく、汚染されても汚れが徐々に除去される平版印刷原版を提供する。

【解決手段】 架橋構造を有する水不溶性親水性マトリックスと、水溶性高分子化合物とを含む親水性層を設ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋構造を有し水に不溶の親水性マトリックスと水溶性高分子化合物とを含有し、平版印刷において非画像部となる平版印刷用親水性層。

【請求項2】 支持体上に、請求項1に記載の親水性層と赤外線レーザー光を熱に変換する光熱変換層を設けた平版印刷原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、支持体上に印刷において非画像部として機能する親水性層を有する平版印刷原版に関する。

【0002】

【従来の技術】平版印刷版は一般に、印刷過程でインクを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷原版としては、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けたPS版が広く用いられている。PS版に画像（例、リスフィルム）を通して露光を行った後、非画像部の感光性樹脂層を現像液（通常はアルカリ水溶液）により除去することにより、残存する感光性樹脂層からなる画像部と、露出した親水性支持体表面からなる非画像部とを有する印刷版が得られる。非画像部の感光性樹脂層を除去した現像液の廃液は、感光性樹脂のアルカリ性水溶液である。この廃液の処分が、印刷処理における大きな負担となっている。特に近年では地球環境への配慮から、環境に全く無害な状態まで廃液を処理することが要求されている。

【0003】そこで、親油性の感光性樹脂層の非画像部を除去するのではなく、親水性層の画像部を除去することにより、親油性の画像部と親水性の非画像部とを形成する方法が提案されている。親水性層の水溶液（または水分散液）ならば、感光性樹脂層のアルカリ水溶液よりも、廃液の処理が容易である。あるいは、親水性層の画像部を、処理液を使用せずに機械的に除去することもできる。また、親水性層の画像部を除去する現像処理は、露光後、印刷機を用いて実施できるとの利点もある。すなわち、親水性層の画像部は、湿し水により除去または印刷機中の圧胴やブランケット胴との接触により機械的に除去することができる。この方法は、機上現像方式と呼ばれている。

【0004】さらに、親水性層の画像部を除去する方式は、レーザー露光にも適している。印刷分野における近年の動向として、画像情報のデジタル処理の普及がある。デジタル情報を画像として出力（印刷原版を露光）するためには、光源としてレーザー光が最も適している。支持体と親水性層との間に、光熱変換層を設けることで、レーザー露光に適した平版印刷原版が得られる。高出力のレーザーを光熱変換層に入射すると、発生する熱により光熱変換層が変化（化学変化、相変化、形態変化、構造変化）して、支持体または親水性層との接着力が

が低下する。これにより、親水性層の画像部を除去することができる。レーザー光源が高出力であれば、光熱変換層は非常に低感度に設計できる。光熱変換層が非常に低感度であれば、室内のような通常の照度レベルの状況で印刷原版を取り扱うことができる。

【0005】平版印刷原版に設ける親水性層としては、遷移金属酸化物コロイドを含む親水性層（WO98/40212号および同98/34796号の各明細書記載）、水酸基を有する親水性ポリマーを架橋剤（例、テトラメチルオルトシリケートの加水分解物）で硬膜した層（WO94/18005号明細書記載）、水に不溶化したポリビニルアルコールからなる層（特開平6-199064号公報記載）、および親水性ポリマーと疎水性ポリマーラテックスを架橋剤により架橋した層（特開平8-282143号公報記載）が提案されている。上記のように、親水性層を構成するポリマー（親水性マトリックス）は、一般に架橋構造を有する。架橋構造を導入することで、親水性マトリックスを水不溶性にして、耐刷性を得ている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】支持体上に親水性層を有する平版印刷原版は、廃液の処理が容易であり、印刷機による現像処理（機上現像方式）が可能であり、さらにレーザー露光にも適しているとの利点がある。しかし、親水性層の表面は、（特に疎水性有機物に）汚染されやすいとの問題がある。本発明者の研究によれば、印刷開始前の汚染を原因として、印刷開始時の非画像部のインク反撥性が極めて悪いとの問題が認められた。印刷前の汚染問題を解決するためには、印刷前に版面を洗浄処理する必要がある。さらに、印刷中の汚染を原因として、非画像部が徐々に地汚れる問題も認められた。印刷中の汚染問題を解決するためには、印刷を頻繁に中断して、版面洗浄処理を実施する必要がある。本発明の目的は、印刷前または印刷中に非画像部が汚染されにくく、汚染されても汚れが徐々に除去される平版印刷原版を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者の目的は、下記（1）～（2）の平版印刷原版により達成された。

（1）架橋構造を有し水に不溶の親水性マトリックスと水溶性高分子化合物とを含有し、平版印刷において非画像部となる平版印刷用親水性層。

（2）支持体上に、上記親水性層と赤外線レーザー光を熱に変換する光熱変換層を設けた平版印刷原版。

【0008】

【発明の効果】親水性層の親水性マトリックスは、耐刷性を得るために架橋構造を有している。しかし、本発明者が研究を進めたところ、親水性マトリックスに架橋構造を導入したことにより、湿し水の受容性と保持性が不十分になっていることが判明した。本発明では、親水性



マトリックスとは別に、水溶性高分子化合物を親水性層に添加して、湿し水の受容性と保持性を改善する。これにより、親水性層と湿し水との親和性が改善され、疎水性有機物のような汚染物質に汚染されにくい親水性層が得られる。さらに印刷中では、水溶性高分子化合物は湿し水中に徐々に溶け出す。親水性層表面に付着した汚染物質は、溶出する水溶性高分子化合物と共に除去される。ただし、水溶性高分子化合物が親水性層から全て溶出すると、印刷中の効果が失われる。持続的な効果を得るため、本発明では分子量が1000以上の水溶性高分子化合物を用いて、水溶性高分子化合物が徐々に溶出するように構成している。以上の結果、本発明の平版印刷原版により印刷版を製造すると、印刷前または印刷中に非画像部が汚染されにくく、汚染されても汚れを徐々に除去することができる。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】〔親水性層〕親水性層は、印刷において湿し水を受容、保持し、非画像部として機能する層であり、架橋構造を有する水に不溶の親水性マトリックスと、水溶性高分子化合物とを含む。親水性マトリックスは、有機親水性ポリマーまたは無機親水性ポリマーを用いて形成できる。なお、有機または無機との定義は、ポリマーの主鎖に関する分類である。従って、有機ポリマーが無機側鎖を有していてもよいし、無機ポリマーが有機側鎖を有していてもよい。また、架橋構造は、共有結合による一般的な架橋結合に加えて、イオン結合による擬似的な架橋結合であってもよい。イオン結合による架橋は、例えば、アニオン性側鎖を有するポリマーに対して、多価金属カチオンを架橋剤として使用することにより形成できる。

【0010】有機親水性マトリックスは、架橋性官能基を有する有機親水性ポリマーの官能基の反応により架橋構造を導入して形成することが好ましい。架橋性官能基は、主鎖または側鎖の末端基あるいは主鎖または側鎖の連結基として、有機親水性ポリマーに導入する。末端基である架橋性官能基の例には、ヒドロキシル（ $-OH$ ）、メルカプト（ $-SH$ ）、アミノ（ $-NH_2$ ）、カルバモイル（ $-CO-NH_2$ ）、カルボキシル（ $-COOH$ ）、チオカルボキシル（ $-CSOH$ 、 $-COSH$ 、 $-CSSH$ ）、スルホ（ $SO_3H$ ）、ホスホノ（ $-PO_3H_2$ ）、スルファモイル（ $-SO_2-NH_2$ ）、エポキシエチル（ $-CHOCH_2$ ）および2-アジリジニル（ $-CHNHCH_2$ ）、 $-CH_2=CH_2$ 、 $-CO-CH(CH_3)=CH_2$ 、 $-CO-CH=CH_2$ が含まれる。カルボキシル、チオカルボキシル、スルホおよびホスホノのような酸性基は、プロトンが解離していてもよいし、塩の状態であってもよい。連結基である架橋性官能基は、イミノ（ $-NH-$ ）、カルボニル（ $-CO-$ ）、エーテル（ $-O-$ ）、チオカルボニル（ $-CS-$ ）、チオエーテル（ $-S-$ ）、スルホニル（ $-SO_2-$ ）、

エポキシエチレン（ $-CHOCH-$ ）、2, 3-アジリジンジイル（ $-CHNHCH-$ ）、 $-CO-O-CO-$ 、 $-CO-CH_2-CO-$ 、 $-CH=CH-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。架橋性官能基は、連結基よりも末端基の方が好ましく、ヒドロキシル、アミノ、カルボキシルまたはエポキシエチルであることが特に好ましい。

【0011】以上述べた架橋性官能基の大部分は、親水性である。また、一般的な有機親水性ポリマーの親水性基は、上記架橋性官能基の例に含まれている。従って、一般的な有機親水性ポリマーの親水性基（＝架橋性基）を架橋させることで、有機マトリックスを形成できる。有機親水性ポリマーの例には、多糖類（例、澱粉、セルロース、アラビアゴム）およびその誘導体、タンパク質（例、カゼイン、ゼラチン）および親水性合成ポリマー（例、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルホスホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（メタクロイロキシプロパンスルホン酸）、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）、ポリ（メタクロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド）、不飽和脂肪酸のポリマー、不飽和脂肪酸のヒドロキシアルキルエステルのポリマー、不飽和脂肪酸アミドのポリマー、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン）が含まれる。セルロース誘導体の例には、セルロースエーテル（例、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース）が含まれる。ポリビニルアルコールのケン化度は、60%以上であることが好ましい。ポリビニルアルコールを部分的に変性（例えば、カルボキシル変性、スルホン酸変性）してもよい。不飽和脂肪酸のポリマーの例には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリクロトン酸およびポリマレイン酸が含まれる。ポリビニルホスホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（メタクロイロキシプロパンスルホン酸）、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）および不飽和脂肪酸のポリマーの酸性基は、プロトンが解離していてもよいし、塩の状態であってもよい。不飽和脂肪酸のヒドロキシアルキルエステルのポリマーの例には、ポリヒドロキシエチルメタクリレートおよびポリヒドロキシエチルアクリレートが含まれる。不飽和脂肪酸アミドのポリマーの例には、ポリアクリルアミドおよびポリメタクリルアミドが含まれる。親水性合成ポリマーは、コポリマーであってもよい。コポリマー全体として親水性であれば、部分的に疎水性の繰返し単位を有していてもよい。コポリマーの例には、酢酸ビニル-クロトン酸コポリマーおよびスチレン-マレイン酸コポリマーが含まれる。二種類以上の有機親水性ポリマーを併用してもよい。有機親水性ポリマーの使用量は、親水性層の総固形分重量に対して、20~99重量%、好ましくは25~95重量%、より好ましくは30~90重量%である。

【0012】有機親水性ポリマーの架橋反応は、架橋剤を用いて実施することが好ましい。架橋剤の例には、多官能イソシアネート化合物、多官能エポキシ化合物、多官能アミン化合物、ポリオール化合物、多官能カルボキシル化合物、アルデヒド化合物、多官能（メタ）アクリル化合物、多官能ビニル化合物、多官能メルカプト化合物、多価金属塩、ポリアルコキシシラン化合物およびその加水分解物、ポリアルコキシチタン化合物およびその加水分解物、ポリアルコキシアルミニウム化合物およびその加水分解物、ポリメチロール化合物およびポリアルコキシメチル化合物が含まれる。光照射または加熱により、架橋反応を促進してもよい。また、公知の反応触媒を添加して、架橋反応を促進することもできる。架橋剤の使用量は、親水性層の総固形分重量の1乃至50重量%であることが好ましく、3乃至40重量%であることがさらに好ましく、5乃至35重量%であることが最も好ましい。

【0013】無機親水性マトリックスとしては、ケイ素、アルミニウム、チタンまたはジルコニウムのような多価金属（または半金属）元素の酸化物からなる網目状ポリマーを用いることが好ましい。多価金属元素は、酸素原子（エーテル結合）を介して網目状構造を形成できる。網目状構造の末端部分には、未結合の水酸基やアルコキシ基が存在している。網目状構造は、多価金属の水酸化物またはアルコキシドを反応させて形成する。水酸基またはアルコキシ基が多い段階ではゾル状態であり、エーテル結合が増加するに伴って網目状が発達してゲル化（ゾル-ゲル変換）する。なお、親水性層にシリカゲルのような固体微粒子を添加する場合は、水酸基が固体微粒子に結合することによって、固体微粒子表面の親水性の程度を変化させることもできる。

【0014】最も好ましいケイ素化合物について、さらに説明する。アルミニウム化合物、チタン化合物およびジルコニウムにおいても、同様に（ケイ素元素を他の元素に置き換えて）実施できる。ケイ素化合物の網目構造は、基本的にはシロキサン結合（ケイ素-酸素間単結合）により形成される。シラン化合物を含むゾル系の塗布液を、塗布、乾燥、経時する間に、シロキサン結合からなる網目構造が形成され、ゲル化が進行する。出発物質となるシラン化合物は、基本的には一つのケイ素原子（Si）に四個の一価の基（R）が結合している分子構造（SiR<sub>4</sub>）を有する。四個の一価の基（R）はそれぞれ独立であり、一価の基（R）の例には、水素原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、水酸基、芳香族基、複素環基、-OR<sup>1</sup>、-OCOR<sup>2</sup> および -NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> が含まれる。R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、脂肪族基または芳香族基である。R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基である。一価の基（R）のうち、少なくとも一つは、加水分解、縮合反応する基である。

【0015】脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基を意味する。アルキル基は、環状であっても、分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-シクロヘキシルエチル、2-シクロペンチルエチル、ノルボルニルおよびアダマンチルが含まれる。置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。置換アルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ヒドロキシ、メルカプト、カルボキシ、スルホ、シアノ、エポキシ、芳香族基、-OR<sup>5</sup>、-OCOR<sup>6</sup>、-COOR<sup>7</sup>、-COR<sup>8</sup>、-NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>、-NHCONHR<sup>11</sup>、-NHCOOR<sup>12</sup>、-SiR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>R<sup>15</sup>、-CONHR<sup>16</sup> および -NHCOR<sup>17</sup> が含まれる。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> は、それぞれ独立に、脂肪族基または芳香族基である。R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup> および R<sup>17</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基である。

【0016】アルケニル基は、環状であっても、分岐を有していてもよい。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アルケニル基の例には、ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、オクテニル、デセニルおよびドデセニルが含まれる。置換アルケニル基のアルケニル部分は、上記アルケニル基と同様である。置換アルケニル基の置換基の例は、前記置換アルキル基の置換基の例と同様である。アルキニル基は、環状であっても、分岐を有していてもよい。アルキニル基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。置換アルキニル基のアルキニル部分は、上記アルキニル基と同様である。置換アルキニル基の置換基の例は、前記置換アルキル基の置換基の例と同様である。

【0017】芳香族基は、アリール基および置換アリール基を意味する。アリール基の炭素原子数は、6乃至12であることが好ましい。アリール基の例には、フェニルおよびナフチルが含まれる。置換アリール基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。置換アリール基の置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ヒドロキシ、メルカプト、カルボキシ、スルホ、シアノ、エポキシ、脂肪族基、-OR<sup>5</sup>、-OCOR<sup>6</sup>、-COOR<sup>7</sup>、-COR<sup>8</sup>、-NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>、-NHCONHR<sup>11</sup>、-NHCOOR<sup>12</sup>、-SiR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>R<sup>15</sup>、-CONHR<sup>16</sup> および -NHCOR<sup>17</sup> が含まれる。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> は、それぞれ独立に、脂肪族基または芳香族基である。R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>

およびR<sup>17</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基である。

【0018】複素環基のヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子またはイオウ原子であることが好ましい。複素環基の複素環は、5員環、6員環またはそれらの縮合環であることが好ましい。複素環の例には、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ビリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環およびテトラヒドロフラン環が含まれる。複素環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ヒドロキシ、メルカプト、カルボキシ、スルホ、シアノ、エポキシ、脂肪族基、芳香族基、 $-OR^5$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-COOR^7$ 、 $-COR^8$ 、 $-NR^9R^{10}$ 、 $-NHCONHR^{11}$ 、 $-NHCOOR^{12}$ 、 $-SiR^{13}R^{14}R^{15}$ 、 $-CONHR^{16}$ および $-NHCOR^{17}$ が含まれる。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、脂肪族基または芳香族基である。R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基である。

【0019】シラン化合物の例には、テトラクロロシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-プロピルシラン、テトラt-ブトキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリt-ブトキシシラン、n-プロピルトリクロロシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリt-ブトキシシラン、n-ヘキシルトリクロロシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン、n-デシルトリクロロシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリt-ブトキシシラン、n-オクタデシルトリクロロシラン、n-オクタデシルトリブロムシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシシラン、フェニルトリク

ロシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリt-ブトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、イソプロポキシヒドロシラン、トリt-ブトキシヒドロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリt-ブトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロロシラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリt-ブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリt-ブトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリt-ブトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-アミノプロピルトリt-ブトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリt-ブトキシシラン、β-(3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランおよびβ-(3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランが含まれる。

【0020】二種類以上のシラン化合物を併用してもよい。出発物質として、シラン化合物を部分的に加水分解、縮合させたオリゴマーを用いてもよい。シラン化合物またはそのオリゴマーに加えて、多価金属化合物を併用してもよい。多価金属の例には、チタン、亜鉛、ス

ズ、ジルコニウムおよびアルミニウムが含まれる。多価金属化合物の例には、 $Ti(OR^{18})_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(CH(COCH_3)_2)_2(OR^{18})_2$ 、 $Zn(OR^{18})_2$ 、 $Zn(CH(COCH_3)_2)_2$ 、 $Sn(OR^{18})_4$ 、 $Sn(CH(COCH_3)_2)_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $Zr(OR^{18})_4$ 、 $Zr(CH(COCH_3)_2)_4$ 、 $Al(OR^{18})_3$  および  $Al(CH(COCH_3)_2)_3$  が含まれる。上記 $R^{18}$ は、アルキル基（例、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル）である。

【0021】シラン化合物や多価金属化合物の加水分解、縮合反応を促進するため、酸性触媒または塩基性触媒を用いることが好ましい。酸性触媒の例には、ハロゲン化水素酸（例、塩酸）、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、カルボン酸（例、蟻酸、酢酸）およびスルホン酸（例、ベンゼンスルホン酸）が含まれる。塩基性触媒の例には、アンモニアおよびアミン（例、エチルアミン、アニリン）が含まれる。触媒は、反応系に直接添加してもよい。また、触媒を溶媒（例、水、アルコール）に溶解させた溶液を添加してもよい。なお、高濃度の塩基性触媒溶液を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合がある。塩基性触媒の溶液濃度は、1N（水溶液での濃度換算）以下であることが好ましい。

【0022】ゾルーゲル法による架橋構造を有する無機親水性ポリマーの合成については、作花済夫、「ゾルーゲル法の科学」、（株）アグネ承風社刊（1988）；および平島碩、「最新ゾルーゲル法による機能性薄膜作成技術」、総合技術センター刊（1992）に記載がある。

【0023】水溶性高分子化合物は、一般に親水性基を有するオリゴマーまたはポリマーである。水溶性高分子化合物の分子量は、1000以上であることが好ましく、1000乃至100000であることがさらに好ましく、1000乃至50000であることが最も好ましい。水溶性高分子化合物の水への溶解度は、25℃において、5重量%以上であることが好ましく、10重量%以上であることがさらに好ましく、20重量%以上であることが最も好ましい。

【0024】水溶性高分子化合物の例には、多糖類

（例、澱粉、セルロース、アラビアゴム）およびその誘導体、タンパク質（例、カゼイン、ゼラチン）および親水性合成ポリマー（例、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルホスホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（メタクロイロキシプロパンスルホン酸）、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）、ポリ（メタクロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド）、不飽和脂肪酸のポリマー、不飽和脂肪酸のヒドロキシルアルキルエステルのポリマー、不飽和脂肪酸アミドのポリマー、ポリエチレング

リコール、ポリエチレンイミン）が含まれる。セルロース誘導体の例には、セルロースエーテル（例、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース）が含まれる。ポリビニルアルコールのケン化度は、60%以上であることが好ましい。ポリビニルアルコールを部分的に変性（例えば、カルボキシル変性、スルホン酸変性）してもよい。不飽和脂肪酸のポリマーの例には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリクロトン酸およびポリマレイン酸が含まれる。ポリビニルホスホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（メタクロイロキシプロパンスルホン酸）、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）および不飽和脂肪酸のポリマーの酸性基は、プロトンが解離していてもよいし、塩の状態であってもよい。不飽和脂肪酸のヒドロキシルアルキルエステルのポリマーの例には、ポリヒドロキシエチルメタクリレートおよびポリヒドロキシエチルアクリレートが含まれる。不飽和脂肪酸アミドのポリマーの例には、ポリアクリルアミドおよびポリメタクリルアミドが含まれる。親水性合成ポリマーは、コポリマーであってもよい。コポリマー全体として親水性であれば、部分的に疎水性の繰り返し単位を有していてもよい。コポリマーの例には、酢酸ビニル-クロトン酸コポリマーおよびスチレン-マレイン酸コポリマーが含まれる。二種類以上の水溶性化合物を併用してもよい。

【0025】水溶性高分子化合物の使用量は、親水性層の総固形分重量に対して、1乃至50重量%であることが好ましく、3乃至40重量%であることがさらに好ましく、5乃至30重量%であることが最も好ましい。1重量%より少ない場合は、親水性層のインクに対する払い性が不足し、地汚れ等の好ましくない結果を与え、50重量%より多い場合は、親水性層の膜強度の不足により、耐刷性や耐傷性の劣化等の好ましくない結果を与える。水溶性高分子化合物には、水溶性を保つため原則として架橋構造は導入しない（水溶性である範囲で、部分的な架橋構造の導入は許容されるが）。親水性マトリックスの架橋反応に、水溶性高分子化合物の有する官能基が反応する可能性がある場合には、親水性マトリックスの架橋反応が終了してから、水溶性高分子化合物の溶液を親水性マトリックスに含浸させることが好ましい。水溶性高分子化合物の溶媒は、一般に水であるが、極性溶媒（例、メタノール、エタノール）または水と極性溶媒との混合溶媒を用いてもよい。なお、含浸処理は、平版印刷原版の露光後あるいは印刷版の印刷中に、水溶性化合物の補充のために実施することもできる。親水性マトリックスの架橋反応に、水溶性高分子化合物の有する官能基が反応する可能性がない場合には、親水性層の塗布液中に、水溶性高分子化合物を予め添加しておくことができる。

【0026】親水性の調整あるいは皮膜強化の目的で、親水性粒子を親水性層に添加することができる。親水性

粒子の平均一次粒径は、1～5000nmであり、より好ましくは、10～1000nmである。親水性粒子を構成する親水性材料の例には、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムおよびアルギン酸カルシウムが含まれる。シリカ、アルミナ、酸化チタンおよびこれらの混合物が好ましい。シリカ粒子は、表面に多くの水酸基を持ち、内部はシロキサン結合で構成されている。コロイダルシリカが特に好ましく用いられる。コロイダルシリカは、粒子径1乃至100nmのシリカ超微粒子を水または極性溶媒中に分散した分散物である。コロイダルシリカについては、加賀美敏郎、林瑛監修、「高純度シリカの応用技術」、第3巻、(株)シーエムシー(1991)に記載がある。

【0027】アルミナ微粒子としては、粒子径5乃至200nmのアルミナ水和物(ペーマイト系)微粒子のコロイド状分散物を用いることが好ましい。分散媒としては、水が好ましい。分散物は、一般に、ハライドイオン(例、フッ素イオン、塩素イオン)またはカルボン酸イオン(例、酢酸イオン)のようなアニオンを分散安定剤として含む。酸化チタンとしては、平均一次粒径が50乃至500nmのアナターゼ型あるいはルチル型の酸化チタンの分散物を用いることが好ましい。分散媒としては、水または極性溶媒が好ましい。必要により、分散剤を添加してもよい。二種類以上の親水性粒子を併用してもよい。親水性粒子の使用量は、親水性層の総固形分重量に対して、5乃至80重量%であることが好ましく、10乃至70重量%であることがさらに好ましく、20乃至60重量%であることが最も好ましい。

【0028】親水性層には、さらに、親水性層の物理的強度の向上、層を構成する組成物相互の分散性の向上、塗布性の向上、印刷適性の向上などの目的で、可塑剤、顔料、色素あるいは界面活性剤を添加してもよい。親水性層の形成方法は、前述したように、親水性マトリックスの架橋反応に、水溶性高分子化合物が有する官能基が反応する可能性がある場合と可能性がない場合とにより区別される。親水性層の塗布液の溶媒としては、水、極性溶媒(例、メタノール、エタノール)およびこれらの混合溶媒が用いられる。親水性層の乾燥後の重量は、0.1乃至20g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3乃至10g/m<sup>2</sup>がさらに好ましく、0.5乃至5g/m<sup>2</sup>が最も好ましい。親水性層の乾燥後の塗布重量は、0.1g/m<sup>2</sup>より低いと、湿し水の保持性の低下や、膜強度の低下など好ましくない結果を与え、高い程、感度の低下やレーザー露光部における除去が困難となるなど好ましくない結果を与える。

【0029】[光熱変換層]支持体と親水性層との間に光熱変換層を設けることが好ましい。本発明は、光熱変換層を有するレーザー光書き込み型の平版印刷原版において、特に有効である。光熱変換層は、光熱変換材料を含む。光熱変換材料は、露光に使用する光(特にレーザ

ー光)の波長に応じて決定する。例えば、赤外線レーザーを用いる場合は、赤外線吸収染料、赤外線吸収顔料、赤外線吸収性金属あるいは赤外線吸収金属酸化物を光熱変換材料として用いる。光熱変換層は、光熱変換材料のみからなる単独膜として形成する場合と、光熱変換材料とバインダーあるいは他の添加剤との混合膜として形成する場合とに区別される。単独膜の場合には、金属(例、アルミニウム、チタン、テルル、クロム、錫、インジウム、ビスマス、亜鉛、鉛)、それらの合金、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属ホウ化物、金属ハロゲン化物あるいは有機色素が光熱変換材料として用いられる。単独膜は、蒸着法またはスパッタリング法により支持体上に直接、形成することができる。混合膜は、光熱変換材料を他の成分と共に溶解もしくは分散した塗布液を用いて形成することができる。

【0030】光熱変換材料としては、顔料(例、カーボンブラック)、ニグロシン類、有機色素、金属(例、アルミニウム)および金属酸化物(例、インジウムスズ酸化物、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化チタン)が好ましい。カーボンブラックは、酸性、塩基性および中性のいずれでもよい。分散性改良のため、カーボンブラックの表面を修飾もしくはコートしてもよい。有機色素としては、赤外線増感色素(「赤外線増感色素」(松岡著 Plenum Press, New York (1990)記載)を用いることができる。光熱変換材料として用いられる有機色素については、米国特許4772583号、同4833124号、同4912083号、同4942141号、同4948776号、同4948777号、同4948778号、同4950639号、同4952552号、同5023229号、欧州特許321923号の各明細書に記載がある。また、導電性ポリマー(例、ポリピロール、ポリアニリン)も光熱変換材料として用いることができる。光熱変換層を混合膜として形成する場合、光熱変換材料の使用量は、光熱変換層の総固形分重量に対して、5乃至50重量%であることが好ましく、8乃至45重量%であることがさらに好ましく、10乃至40重量%であることが最も好ましい。

【0031】光熱変換層を混合膜として形成する場合は、フィルム形成能を有し、光熱変換剤を溶解もしくは分散するポリマーをバインダーとして使用する。バインダーとして使用できるポリマーの例には、セルロースおよびその誘導体(例、ニトロセルロース、エチルセルロース)、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル(例、メチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート)、ポリスチレンおよびその誘導体(例、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン)、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステルおよびポリカーボネートが含まれる。これらのコポリマー(例、スチレン-ブタジエンコポリマー、酢酸ビニル-塩化ビニルコポリマー)を

用いてもよい。また、いわゆる化学増幅系（例えば、Fréchet外、J. Imaging Sci., P59-64, 30(2), (1986); Itano, Willson, Polymers in Electronics (Symposium Series, P11, 242, T. Davidson, Ed., ACS Washington, DC(1984); および E. Reichmanis, L. F. Thompson, Microelectronic Engineering, P3-10, 13(1991)に記載)に使用されるバインダーも、光熱変換層のバインダーとして使用できる。バインダーは、架橋構造を有することが好ましい。架橋性官能基を有するポリマーを用いて、架橋により硬膜することにより光熱変換層を形成することがさらに好ましい。架橋性官能基の例は、親水性層の有機マトリックスを形成するための架橋性官能基の例と同様であり、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、重合性ビニル基が特に好ましい。本発明の好ましいバインダーポリマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基を含有するモノマーの単独重合体もしくは共重合体、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を含有するアクリル酸又はメタクリル酸エステルの単独重合体もしくは共重合体、グリシジルメタアクリレート等のエポキシ基を含有するアクリル酸又はメタクリル酸エステルの単独重合体もしくは共重合体、N-アルキルアクリルアミド、アクリルアミドの単独重合体もしくは共重合体、アミン類とアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル又はアリルグリシジルとの反応物の単独重合体もしくは共重合体、p-ヒドロキシスチレン、ビニルアルコールの単独重合体もしくは共重合体、ポリウレタン樹脂類、ポリウレア樹脂類、ポリアミド（ナイロン）樹脂類、エポキシ樹脂類、ポリアルキレンイミン類、ノボラック樹脂類、メラミン樹脂類、セルロース誘導体類等の縮合体が挙げられる。二種類以上のバインダーを併用してもよい。バインダーの使用量は、光熱変換層の総固形分重量に対して、20乃至90重量%であることが好ましく、25乃至80重量%であることがさらに好ましく、30乃至75重量%であることが最も好ましい。

【0032】バインダーの架橋反応に使用する架橋剤の例も、親水性層の有機マトリックスを形成するための架橋剤の例と同様である。架橋剤の使用量は、光熱変換層の塗布液中の総固形分重量に対して、1乃至50重量%であることが好ましく、3乃至40重量%であることがさらに好ましく、5乃至35重量%であることが最も好ましい。光熱変換層を混合膜として形成する場合、光熱変換剤とバインダー以外の添加剤を用いてもよい。光熱変換層の添加剤は、光熱変換層の機械的強度を向上させたり、レーザー記録感度を向上させたり、光熱変換層中の成分の分散性を向上させたり、支持体や隣接層（例、親水性層、プライマー層）との密着性を改善する目的で使用される。

【0033】加熱により分解しガスを発生する化合物を

光熱変換層に添加すると、レーザー記録感度を向上させることができる。すなわち、ガスの発生により露光部の光熱変換層が急激に膨張するため、画像部の親水性層を容易に除去することができる。加熱により分解しガスを発生する化合物の例には、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミド、p-トルエンスルホンヒドrazilド、4, 4'-オキシビス（ベンゼンスルホンヒドrazilド）およびジアミドベンゼンが含まれる。加熱により分解し酸性化合物を生成する化合物を光熱変換層に添加しても、レーザー記録感度を向上させることができる。これらの化合物を化学増幅系のバインダーと併用すると、光熱変換層の構成物質の分解温度を大きく低下させ、結果としてレーザー記録感度を向上させることができる。加熱により分解し酸性化合物を生成する化合物の例には、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、フォスフォニウムトシレート、オキシムスルフォネート、ジカルボジイミドスルフォネートおよびトリアジンが含まれる。光熱変換材料に顔料（例、カーボンブラック）を用いる場合、顔料分散剤を使用することが好ましい。顔料の分散状態が悪いと、レーザー記録感度に影響を与えることがある。接着性を向上させるために、密着改良剤（例、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤）を使用してもよい。塗布性を改良するために、界面活性剤を添加することもできる。

【0034】光熱変換層が単独膜の場合には、蒸着法やスパッタリング法で薄膜が形成できるため、厚さは50乃至1000Åであることが好ましく、100乃至800Åであることが最も好ましい。混合膜の厚さは、0.05乃至10μmであることが好ましく、0.1乃至5μmであることがさらに好ましい。混合膜は塗布により形成する。塗布液の溶媒の例には、2-メトキシエタノール、2-メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールメチルエチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エタノール、イソプロパノール、メチルエチルケトン、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフランおよびジオキサンが含まれる。

【0035】〔支持体〕支持体は、通常の印刷機にセットできる程度のたわみ性を有し、印刷時にかかる荷重に耐える材料から形成する。支持体としては、コート紙、金属板（例、アルミニウム板）、プラスチックフィルム（例、ポリエチレンテレフタレートフィルム）、ゴム板およびそれらの複合材料を用いることができる。アルミニウム板、アルミニウムと他の金属（例、ケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル）との合金板およびプラスチックフィルムが特に好ましい。支持体の厚さは、25μm乃至3mmであることが好ましく、75乃至500μmであることがさらに好ましく、100乃至300μmであることが

が最も好ましい。

【0036】支持体とその上の層（一般に、光熱変換層）との接着性向上、印刷特性向上、インク受容層としての機能の付与あるいは熱エネルギーの熱伝導による散逸の防止の目的で、支持体に表面処理（例、コロナ放電処理）を施したり、支持体上にプライマー層を設けることができる。プライマー層としては、感光性ポリマーを硬化させた層（特開昭60-22903号公報記載）、エポキシ樹脂を熱硬化させた層（特開昭62-50760号公報記載）、ゼラチンを硬膜した層（特開昭63-133151号公報記載）、ウレタン樹脂とシランカップリング剤を用いて形成した層（特開平3-200965号公報記載）およびウレタン樹脂から形成した層（特開平3-273248号公報記載）を用いることができる。また、カゼインを硬膜した層も、プライマー層として用いることができる。プライマー層を柔軟化させる目的で、ガラス転移温度が室温以下であるポリマーを添加してもよい。そのようなポリマーの例には、ポリウレタン、ポリアミド、スチレン-ブタジエンコポリマー、カルボキシ変性スチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、カルボキシ変性アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、ポリイソブレン、ポリアクリレート、ポリエチレン、塩素化ポリエチレンおよび塩素化ポリプロピレンが含まれる。

【0037】プライマー層には、染料、pH指示薬、焼き出し剤、光重合開始剤、接着助剤（例、重合性モノマー、ジアゾ樹脂、シランカップリング剤）、顔料、シリカ粉末や酸化チタン粉末を添加してもよい。プライマー層は、塗布後、露光によって硬化させることもできる。プライマー層の塗布量は、乾燥重量で0.1乃至10g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.3乃至8g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましく、0.5乃至5g/m<sup>2</sup>であることが最も好ましい。

【0038】〔露光〕光熱変換層を有する平版印刷原版は、レーザー光で露光することが好ましい。レーザー光のエネルギーが光熱変換層に吸収されて熱エネルギーに変換される。熱エネルギーにより光熱変換層の露光部の一部もしくは全体において、化学反応（燃焼、融解、分解、気化、爆発）や物理変化が起き、結果として光熱変換層と親水性層間の密着性が低下する。レーザーを照射した部分においてのみ、密着性の低下が生じるため、対応する部分の親水性層を選択的に容易に除去することができる。レーザー光は、光熱変換層に上記の変化を起こすために必要な露光量で照射する。レーザーとしては、ガスレーザー（例、Arレーザー、炭酸ガスレーザー）、固体レーザー（例、YAGレーザー）あるいは半導体レーザーが好ましく用いられる。半導体レーザーおよび半導体励起の固体レーザーが特に好ましい。50mWクラス以上のレーザー出力装置を用いることが好ましい。レーザーの波長は、800乃至1100nmの赤外

線の波長領域が一般的である。イメージング装置（特開平6-186750号公報記載）を用いて露光することもできる。

【0039】〔現像〕親水性層の下に、光熱変換層を有する平版印刷原版においては、露光部（画像部）の親水性層を除去することにより現像する。レーザー露光中に親水性層を除去してもよい。また、レーザー露光後（印刷前）に、親水性層を除去してもよい。露光部の親水性層の除去は、吸引、粘着シートの圧着と剥離、処理液の存在下あるいは非存在下において、擦り部材（例、現像用パッド、現像用ブラシ）により版面を擦ることあるいはこれらの併用により実施できる。処理液は、水（水道水、純水、蒸留水）または水を主成分とする水性液であることが好ましい。処理液に界面活性剤（アニオン系、カチオン系、ノニオン系）を添加してもよい。また、脂肪族炭化水素類（例、ヘキサン、ヘプタン、ガソリン、灯油）、芳香族炭化水素類（例、トルエン、キシレン）、ハロゲン化炭化水素（例、トリクロルエチレン）、アルコール類（例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール）、ケトン類（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エステル類（例、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート）およびリン酸エステル類（例、トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート）を処理液に用いてもよい。市販の炭化水素系溶剤（例、アイソパーE、H、G、エッソ化学（株）製）を用いることもできる。

【0040】水と他の溶剤との混合溶媒を用いる場合、溶剤の濃度は40重量%未満であることが好ましい。処理液に、アルカリ性剤（例、炭酸ナトリウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、水酸化ナトリウム、ケイ酸塩）または酸性剤（例、リン酸、亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、シュウ酸、リンゴ酸、酒石酸、ホウ酸、アミノ酸）を添加してもよい。処理液の温度は、10乃至50℃であることが好ましい。

【0041】本発明では、以上のように印刷前に親水性層を除去することもできるが、露光後の印刷版を印刷機の版胴上に装着し、印刷機上において親水性層を除去することも好ましい。印刷機上では、湿し水の作用、ローラー（例、インク付けローラー、湿し水付けローラー）と印刷版との接触、およびそれらの組み合わせの作用に

より、露光部の親水性層を除去することができる。以上、親水性層を表面層とし、その下に光熱変換層を有する構成について記述したが、本発明の親水性層は、親水性層上に、光熱変換層を有する構成においても適用可能であり、また、親水性層自身が光熱変換剤を含有し、光熱変換層の機能を兼ねることも可能であり、この場合には、親水性層を表面層とし、その下にインク受容層を有する構成または、親水性層上に、インク受容性層を有する構成において、本発明の親水性層を適用することが可能である。

【0042】

【実施例】 【実施例1】

(支持体) 厚さ175 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを、支持体として用いた。

【0043】 (プライマー層の形成) 支持体の一方の面に、乾燥膜厚が0.5 $\mu$ mとなるようにゼラチンを塗布し、プライマー層を形成した。

【0044】 (カーボンブラック分散液の調製) 下記の組成の混合液にガラスビーズ120gを加え、ペイントシェーカーにて30分間分散した後、ガラスビーズを濾別して、カーボンブラック分散液を調製した。

【0045】

#### カーボンブラック分散液

カーボンブラック (MA100 三菱化学 (株) 製)	4.0 g
分散剤 (ソルスパースS20000、ICI社製)	0.27 g
分散剤 (ソルスパースS12000、ICI社製)	0.22 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	10 g
メチルエチルケトン	10 g

【0046】 (光熱変換層の形成) プライマー層の上に、下記の塗布液を塗布し、120℃で1分間加熱して乾燥することにより、乾燥重量1g/m<sup>2</sup>の光熱変換層

を形成した。

【0047】

#### 光熱変換層塗布液

上記のカーボンブラック分散液	25 g
メチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体 (共重合重量比=60/10/30)	10 g
チタンジイソプロポキシジブシ (2, 4-ペンタジオネート) の75重量%	
イソプロパノール溶液 (AKT855、チッソ (株) 製)	1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	45 g
メチルエチルケトン	45 g

【0048】 (親水性層の形成) 光熱変換層の上に、下記の塗布液を塗布し、140℃で10分間加熱して乾燥することにより、乾燥重量2g/m<sup>2</sup>の親水性層を形成

した。

【0049】

#### 親水性層塗布液

平均分子量25000のポリアクリル酸 (和光純薬 (株) 製)	5 g
ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル (エポライト1000E、共栄社化学製)	1 g
シリカゲル (粒径: 70乃至100nm) の40重量%水分散液 (スノーテックZL、日産化学工業 (株) 製)	7.5 g
平均分子量22000のポリビニルアルコール (PVA105、クラレ (株) 製)	0.5 g
水	76.5 g

【0050】 (印刷版の製造および印刷) 以上のように

作製した平版印刷原版に、出力750mW、波長830



nm、ビーム径25 $\mu$ m (1/e<sup>2</sup>)の半導体レーザーを用いて、主走査速度3m/秒にて、親水性層側から175lpiの網点画像の露光を行った。次に、水を含ませた現像用パッドで版面拭きし、レーザー照射部の親水性層を除去したところ、面積率2%から98%までの画像が版上に形成された。このように製造した平版印刷版を、印刷機(RYOBI3200MCD)に装着し、市販の湿し水剤(EU-3、富士写真フイルム(株)製)の1体積%水溶液を湿し水として用いて印刷したところ、印刷開始時のインク払い性は、良好であり、5枚目から汚れない良好な印刷物が得られた。その後も印刷を継続し、最終的に、2万枚の汚れない良好な印刷物が得られた。

【0051】[実施例2] ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量3000のポリエチレングリコール(PEG4000、和光純薬(株)製)を同量用いた以外は、実施例1と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例1と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例1と同様の結果が得られた。

【0052】[実施例3] ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量1600のポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル(エマルゲン931、花王(株)製)を同量用いた以外は、実施例1と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例1と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例1と同様の結果が得られた。

【0053】[実施例4] ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量2200のポリプロピレンオキサイドのエチレンオキサイド付加物(ブルニックL62、旭電化工業(株)製)を同量用いた以外は、実施例1と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例1と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例1と同様の結果が得られた。

【0054】[実施例5] ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量10000のポリ(メタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド)を同量用いた以外は、実施例1と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例1と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例1と同様の結果が得られた。

【0055】[比較例1] ポリビニルアルコールを添加しなかった以外は、実施例1と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例1と同様に印刷版を製造して印刷したところ、印刷開始時のインク払い性が悪く、100枚目までに印刷物に汚れが生じ、良好な印刷物を得ることができなかった。

【0056】[実施例6]

(親水性層の形成) 実施例1で形成した光熱変換層の上に、以下の組成の塗布液を塗布し、140℃で5分間加熱して乾燥することにより、乾燥重量2g/m<sup>2</sup>の親水性層を形成した。

【0057】

#### 親水性層塗布液

ポリビニルアルコール(PVA105、クラレ(株)製)	5g
チタンビス(トリエタノールアミン)ジソプロポキサイドの80重量%イソプロパノール(AKT845、チッソ(株)製)	1g
シリカゲル(粒径:40乃至60nm)の40重量%水分散液(スノーテックSXL、日産化学工業(株)製)	7.5g
水	76.5g

【0058】(水溶性化合物の含浸) 親水性層の上に、以下の組成の塗布液を塗布し、水溶性化合物を親水性層に含浸させた。さらに、100℃で10分間加熱して、

乾燥し、水溶性化合物を親水性層に、乾燥重量0.4g/m<sup>2</sup>で含有させた。

【0059】

#### 水溶性化合物含浸液

平均分子量74800のポリビニルアルコール(PVA117、クラレ(株)製)	10g
水	90g

【0060】(印刷版の製造および印刷) 以上のように作製した平版印刷原版に、出力750mW、波長830nm、ビーム径25 $\mu$ m (1/e<sup>2</sup>)の半導体レーザー

を用いて、主走査速度3m/秒にて、親水性層側から175lpiの網点画像の露光を行った。次に、水を含ませた現像用パッドで版面拭きし、レーザー照射部の親水

性層を除去したところ、面積率2%から98%までの画像が版上に形成された。このように製造した平版印刷版を、印刷機（RYOBI 3200MCD）に装着し、市販の湿し水剤（EU-3、富士写真フイルム（株）製）の1体積%水溶液を湿し水として用いて印刷したところ、印刷開始時のインク払い性は、良好であり、5枚目から汚れない良好な印刷物が得られた。その後も印刷を継続し、最終的に、2万枚の汚れない良好な印刷物が得られた。

【0061】〔実施例7〕ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量3000のポリエチレングリコール（PEG4000、和光純薬（株）製）を同量用いた以外は、実施例6と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例6と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例6と同様の結果が得られた。

【0062】〔実施例8〕ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量1000のポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル（エマルゲン920、花王（株）製）を同量用いた以外は、実施例6と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例6と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例6と同様の結果が得られた。

【0063】〔実施例9〕ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量2200のポリプロピレンオキサイドのエチレンオキサイド付加物（プルロニックL62、旭電化工業（株）製）を同量用いた以外は、実施例6と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例6と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例6と同様の結果が得られた。

【0064】〔実施例10〕ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量10000のポリエチレンイミン（和

光純薬（株）製）を同量用いた以外は、実施例6と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例6と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例6と同様の結果が得られた。

【0065】〔実施例11〕ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量25000のポリアクリル酸（和光純薬（株）製）を同量用いた以外は、実施例6と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例6と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例6と同様の結果が得られた。

【0066】〔実施例12〕ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量10000のポリ（メタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド）を同量用いた以外は、実施例6と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例6と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例6と同様の結果が得られた。

【0067】〔比較例2〕ポリビニルアルコールの含浸処理を実施しなかった以外は、実施例6と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例6と同様に印刷版を製造して印刷したところ、印刷開始時のインク払い性が悪く、100枚目まで印刷物に汚れが生じ、良好な印刷物を得ることができなかった。

【0068】〔実施例13〕

（支持体）厚さ175 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの表面をコロナ放電処理したものを、支持体として用いた。

【0069】（プライマー層の形成）支持体の一方の面に、下記の組成の塗布液を塗布し、100℃で1分間加熱して乾燥することにより、乾燥膜厚が0.2 $\mu$ mのプライマー層を形成した。

#### プライマー層塗布液

塩素化ポリエチレン（平均重合度：200、塩素化率：42.5モル%）

1.0g

メチルエチルケトン

10g

シクロヘキサン

100g

【0070】（光熱変換層の形成）プライマー層の上に、蒸着真空度 $5 \times 10^{-5}$ Torrの条件下に、チタンを抵抗加熱により蒸着し、光熱変換層を形成した。光熱変換層の厚さは、200Åであり、光学濃度は、0.6

であった。

【0071】（ゾルーゲル液の作成）下記組成の液を室温において、1時間熟成してゾルーゲル液を調製した。

【0072】

#### ゾルーゲル液組成

テトラメトキシシラン

11.0g

エタノール

20.7g

0.1N硝酸

4.5g

【0073】（親水性層の形成）光熱変換層の上に、下記の塗布液を塗布し、100℃で10分間加熱して乾燥することにより、乾燥重量2 g/m<sup>2</sup>の親水性層を形成

した。

【0074】

#### 親水性層塗布液

平均粒径200 nmのルチル型酸化チタン（和光純薬（株）製）を20重量%分散させ、ポリビニルアルコール（PVA117、クラレ（株）製）を10重量%溶解した水分散液	8 g
シリカゲル（平均粒径：約10 nm）の20重量%水分散液（スノーテックスC、日産化学工業（株）製）	4 g
上記のゾルーゲル液	4 g
水	20 g

【0075】（水溶性化合物の含浸）親水性層の上に、以下の組成の塗布液を塗布し、水溶性化合物を親水性層に含浸させた。さらに、100℃で10分間加熱して、

乾燥し、水溶性化合物を親水性層に、乾燥重量0.4 g/m<sup>2</sup>で含有させた。

【0076】

#### 水溶性化合物含浸液

平均分子量22000のポリビニルアルコール（PVA105、クラレ（株）製）	1.0 g
水	90 g

【0077】（印刷版の製造および印刷）以上のように作製した平版印刷原版に、出力750 mW、波長830 nm、ビーム径25 μm（1/e<sup>2</sup>）の半導体レーザーを用いて、主走査速度3 m/秒にて、親水性層側から175 lpiの網点画像の露光を行った。次に、水を含ませた現像用パッドで版面拭きし、レーザー照射部の親水性層を除去したところ、面積率2%から98%までの画像が版上に形成された。このように製造した平版印刷版を、印刷機（RYOBI3200MCD）に装着し、市販の湿し水剤（EU-3、富士写真フイルム（株）製）の1体積%水溶液を湿し水として用いて印刷したところ、印刷開始時のインク払い性は、良好であり、5枚目から汚れない良好な印刷物が得られた。その後も印刷を継続し、最終的に、2万枚の汚れない良好な印刷物が得られた。

【0078】【実施例14】ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量3000のポリエチレングリコール（PEG4000、和光純薬（株）製）を同量用いた以外は、実施例13と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例13と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例13と同様の結果が得られた。

【0079】【実施例15】ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量1600のポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル（エマルゲン931、花王（株）

製）を同量用いた以外は、実施例13と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例13と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例13と同様の結果が得られた。

【0080】【実施例16】ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量2200のポリプロピレンオキサイドのエチレンオキサイド付加物（ブルニックL62、旭電化工業（株）製）を同量用いた以外は、実施例13と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例13と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例13と同様の結果が得られた。

【0081】【実施例17】ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量10000のポリエチレンイミン（和光純薬（株）製）を同量用いた以外は、実施例13と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例13と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例13と同様の結果が得られた。

【0082】【実施例18】ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量25000のポリアクリル酸（和光純薬（株）製）を同量用いた以外は、実施例13と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例13と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例13と同様の結果が得られた。

【0083】【実施例19】ポリビニルアルコールに代えて、平均分子量10000のポリ（メタクリロイロキ

シエチルトリメチルアンモニウムクロライド)を同量用いた以外は、実施例13と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例13と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例13と同様の結果が得られた。

【0084】【比較例3】ポリビニルアルコールの含浸処理を実施しなかった以外は、実施例13と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した平版印刷原版を用いて、実施例13と同様に印刷版を製造して印刷したところ、印刷開始時のインク払い性が悪く、100枚目まで印刷物に汚れが生じ、良好な印刷物を得ることができなかった。

【0085】【実施例20～33】水溶性化合物の含浸処理を、レーザー露光後に実施した以外は、実施例6～19と同様にして、平版印刷原版を作製した。作製した

平版印刷原版を用いて、実施例6～19と同様に印刷版を製造して印刷したところ、実施例6～19と同様の結果が得られた。

【0086】【実施例34～66】実施例1～33で作製した平版印刷原版をレーザー露光後、露光部の親水性層を除去する処理を実施せずに印刷機に取り付けて、ロールアップを20回転行い印刷したところ、印刷開始時のインク払い性は、良好であり、5枚目から汚れのない良好な印刷物が得られた。その後も印刷を継続し、最終的に、2万枚の汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0087】【実施例67～132】レーザー画像露光をプレートセッター(PEARL setter 74、PRESSTEK社製)を用いて実施した以外は、実施例1～66と同様にして、印刷を行ったところ、実施例1～66と同様の結果が得られた。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB03 AC08 AD01 AD03  
CC20 DA36  
2H096 AA07 AA08 BA16 CA05 CA20  
EA04 GA08  
2H114 AA04 AA23 AA24 AA28 AA30  
BA01 BA10 DA03 DA04 DA42  
DA43 DA44 DA46 DA50 DA51  
DA53 DA61 EA02